



Europäisches Train the Trainer-Programm für Einsatzkräfte

Lektion 2

Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

STUFE IV

Experte/in

Die in dieser Lektion enthaltenen Informationen richten sich an **Experten/in** und höher.

Dieses Thema ist auch auf Stufe I (Feuerwehrmann/frau) verfügbar.

Diese Vorlesung ist Teil eines Schulungsmaterialpakets mit Materialien für die Stufen I - IV: Feuerwehrmann/frau, Gruppenführer/in (Kommantant), Einsatzleiter/in und Experte/in. Bitte beachten Sie die Einleitung zur Lektion bezüglich der Kompetenzen und Lernerwartungen

Hinweis: Diese Materialien sind Eigentum des HyResponder-Konsortiums und sollten entsprechend gewürdigt werden. Die Ergebnisse von HyResponse wurden als Grundlage verwendet.



Haftungsausschluss

Trotz der Sorgfalt, die bei der Erstellung dieses Dokuments aufgewendet wurde, gilt folgender Haftungsausschluss: Die Informationen in diesem Dokument werden in der vorliegenden Form bereitgestellt, und es wird keine Garantie oder Gewährleistung dafür übernommen, dass die Informationen für einen bestimmten Zweck geeignet sind. Der Nutzer verwendet die Informationen auf eigenes Risiko und eigene Haftung.

Das Dokument gibt ausschließlich die Meinung der Autoren wieder. Das Gemeinsame Unternehmen FCH und die Europäische Union haften nicht für die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen.

Danksagung

Das Projekt wurde vom Gemeinsamen Unternehmen "Fuel Cells and Hydrogen 2" (JU) im Rahmen der Finanzhilfvereinbarung Nr. 875089 finanziert. Das Gemeinsame Unternehmen wird durch das Forschungs- und Innovationsprogramm "Horizont 2020" der Europäischen Union sowie durch das Vereinigte Königreich, Frankreich, Österreich, Belgien, Spanien, Deutschland, Italien, die Tschechische Republik, die Schweiz und Norwegen unterstützt.

Zusammenfassung

In diesem Vortrag werden die sicherheitsrelevanten Eigenschaften von Wasserstoff erläutert. Die Vorteile von Wasserstoff gegenüber herkömmlichen kohlenwasserstoffbasierten Kraftstoffen liegen auf der Hand:

- Bei der Verbrennung entstehen keine CO-Emissionen; 2
- Wasserstoff ist in der Lage, mehr Energie pro Masseneinheit zu erzeugen;
- Es kann aus einer Reihe von erneuerbaren Energiequellen wie Wind, Sonne, Gezeiten und Wasserkraft gewonnen werden.

Aus sicherheitstechnischer Sicht ist Wasserstoff nicht mehr oder weniger gefährlich als andere Brennstoffe, aber er ist anders. Dieser Unterschied liegt in seinen spezifischen physikalischen Eigenschaften und Verbrennungsmerkmalen. Nicht nur Einsatzkräfte, sondern auch die Allgemeinheit sollte sich dieser Eigenschaften bewusst sein, da sie direkt mit dem gefährlichen Verhalten von Wasserstoff zusammenhängen. So sind beispielsweise Wasserstofflecks mit den menschlichen Sinnen nur schwer zu erkennen, da er farb-, geruch- und geschmacklos ist. Wasserstoff hat eine unsichtbare Flamme, wenn er in einer sauberen Atmosphäre verbrennt. Er ist anfällig für Leckagen, und Wasserstoffbrände können zu Explosionen eskalieren. Der wichtigste Sicherheitsvorteil von Wasserstoff ist jedoch sein im Vergleich zu anderen Gasen höchster Auftrieb, der es ihm ermöglicht, aus einem Unfallort herauszufließen und sich bis zu einer sicheren Konzentration mit Luft zu vermischen.

In dieser Vorlesung werden die strukturellen, physikalischen, chemischen, entzündlichen, verbrennungstechnischen und sonstigen Eigenschaften von Wasserstoff mit einer Reihe von Sicherheitsüberlegungen in Verbindung gebracht. Außerdem werden die wichtigsten Parameter von Wasserstoff mit denen herkömmlicher Brennstoffe verglichen, die derzeit verwendet werden.

Das HyResponse-Projekt wird anerkannt, da die hier vorgestellten Materialien auf der Grundlage der ursprünglichen HyResponse-Vorlesungen (<http://www.hyresponse.eu>) erweitert wurden.

Schlüsselwörter

Auftrieb, Entzündung, Verbrennung, Entflammbarkeitsgrenze, Detonation, Flammenstrahlung, Löschung

Inhaltsübersicht

Zusammenfassung.....	3
Schlüsselwörter	3
1. Zielpublikum	5
1.1 Beschreibung der Rolle: Experte/in	5
1.2 Kompetenzniveau: Experte/in	5
1.3 Vorbildung: Experte/in.....	5
2. Einleitung und Ziele	5
3. Verschiedene Formen von Wasserstoff	7
3.1 Atomarer und molekularer Wasserstoff	7
3.2 Ortho- und para-Wasserstoff.....	8
3.3 Wasserstoff in gasförmiger, verflüssigter und flüssiger Form.....	9
4. Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff.....	13
4.1 Wasserstoffauftrieb als Sicherheitsfaktor.....	13
4.2 Diffusionsvermögen von Wasserstoff.....	14
4.3 Andere physikalische Eigenschaften.....	15
4.4 Verbrennung von Wasserstoff: Hauptmerkmale.....	16
4.5 Stöchiometrische Konzentration von Wasserstoff.....	17
4.6 Verbrennungswärme und Sauerstoffgrenzwertindex	17
4.7 Untere und obere Entflammbarkeitsgrenze (lower and upper flammability limits, LFL und UFL).....	18
4.8 Auswirkungen verschiedener Faktoren auf LFL und UFL	19
4.9 Zündeigenschaften	24
4.10 Flammenstrahlung	27
4.11 Grenzen der Detonationsfähigkeit.....	30
4.12 Abschreckung von Wasserstoffflammen.....	31
4.13 Mikroflammen	32
4.14 Grenzwerte für Abschrecken und Abblasen.....	34
4.15 Undichte Armaturen	38
5. Vergleich von Wasserstoff mit anderen Kraftstoffen	39
Referenzen	43

1. Zielpublikum

Die in dieser Vorlesung enthaltenen Informationen richten sich an die Stufe des Experten und höher. Diese Vorlesung ist auch für die Stufe I: Feuerwehrmann/frau verfügbar.

Die Rollenbeschreibung, das Kompetenzniveau und die Lernerwartungen, die auf der Ebene der Experten vorausgesetzt werden, werden im Folgenden beschrieben.

1.1 Beschreibung der Rolle: Experte/in

Experten/innen unterstützen den Einsatzleiter mit Ratschlägen und durch die Leitung und Beaufsichtigung von technischen Einsätzen, die den Einsatz von Wissen, Fähigkeiten oder Ausrüstung in Bezug auf ein bestimmtes Risiko oder eine bestimmte Einsatzfähigkeit erfordern. Typische Vorfälle betreffen gefährliche Stoffe, Transportfahrzeuge, klimatische Ereignisse, strukturelle und andere bauliche Mängel sowie die Logistik von Notfallmaßnahmen.

1.2 Kompetenzniveau: Experte/in

Ein wissenschaftliches, technisches und empirisches Fundament im Fachgebiet mit der durch Erfahrung erweiterten Fähigkeit, diese Informationen und Kenntnisse in einer interpretierten und nützlichen Weise anzuwenden, um den Einsatzleiter und andere Einsatzkräfte unter der Leitung der Experten/innen in die Lage zu versetzen, wirksam und sicher auf die Notfallsituation zu reagieren.

1.3 Vorbildung: Experte/in

EQR 5 Umfassendes, spezialisiertes, faktisches und theoretisches Wissen in einem Arbeits- oder Studienbereich und ein Bewusstsein für die Grenzen dieses Wissens. Ein umfassendes Spektrum an kognitiven und praktischen Fähigkeiten, die erforderlich sind, um kreative Lösungen für abstrakte Probleme zu entwickeln. Ausübung von Management- und Aufsichtsfunktionen in Arbeits- oder Studienkontexten mit unvorhersehbaren Veränderungen; Überprüfung und Weiterentwicklung der eigenen Leistung und der Leistung anderer.

2. Einleitung und Ziele

Wasserstoff als neuer Energieträger hat viele Vorteile gegenüber herkömmlichen Kraftstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis. Er ist energieeffizient, umweltfreundlich und kann aus erneuerbaren Quellen gewonnen werden. Potenziell kann er in Zukunft viele ökologische Probleme und Fragen der Energiesicherheit lösen. Seit mehr als einem Jahrhundert wird Wasserstoff mit hoher Sicherheit für kommerzielle und industrielle Zwecke hergestellt und verwendet [1]. Die breitere Nutzung von Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien (fuel cell and hydrogen, FCH) durch die Allgemeinheit (und nicht nur durch ausgebildete Fachleute) erfordert jedoch eine neue Sicherheitskultur, innovative Sicherheitsstrategien und bahnbrechende technische Lösungen. Um dies zu erreichen, sollten sich Ersthelfer, Ingenieure, Konstrukteure, Betriebspersonal usw. aller spezifischen Gefahren bewusst sein, die mit der

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Handhabung und Nutzung von FCH-Systemen verbunden sind. Interessanterweise sind die meisten Gefahren von Wasserstoff direkt mit seinen Eigenschaften verbunden. Daher müssen die Einsatzkräfte über die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie über die Entflammbarkeit und die Entzündungseigenschaften von Wasserstoff informiert sein.

Ziel dieses Vortrags ist es, den Einsatzkräften ein kritisches Verständnis der sicherheitsrelevanten Eigenschaften von Wasserstoff zu vermitteln. Die Einsatzkräfte sollen erkennen, dass Wasserstoff eine Reihe spezifischer Eigenschaften und Merkmale aufweist, die ihn von fossilen Energieträgern wie Flüssiggas (liquefied petroleum gas, LPG), komprimiertem Erdgas (compressed natural gas, CNG) und Kohlenwasserstoffbrennstoffen unterscheiden. Dieser Vortrag befasst sich mit den Auswirkungen der atomaren und molekularen Struktur von Wasserstoff auf Sicherheitsaspekte seiner Speicherung (z. B. thermische Auswirkungen der ortho-para-Wasserstoffumwandlung). In diesem Vortrag werden auch die Sicherheitsaspekte im Zusammenhang mit den drei verschiedenen Aggregatzuständen von Wasserstoff erörtert: Gas, Flüssigkeit und fest. Für die Einsatzkräfte ist es wichtig zu wissen, dass Wasserstoffgas geruchlos, farblos und geschmacklos ist, so dass potenzielle Leckagen nicht mit den menschlichen Sinnen wahrgenommen werden können. Die Verwendung spezieller Geruchsstoffe (z. B. wie bei Erdgas) ist für Wasserstoffsysteme nicht akzeptabel, da sie die Brennstoffzellen verunreinigen können [1]. Die mit dem Verflüssigungsprozess und der Lagerung/Verteilung/Handhabung von Flüssigwasserstoff verbundenen Gefahren werden in dieser Vorlesung behandelt und in Vorlesung 5 - Verflüssigter Wasserstoff weiter ausgeführt.

Der wichtigste Sicherheitsvorteil von Wasserstoff ist sein Auftrieb, der der höchste auf der Erde ist. Außerdem werden in dieser Vorlesung die Wasserstoffdampfdichte, Diffusionsfähigkeit, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme und das spezifische Wärmeverhältnis sowie andere Parameter mit denen für herkömmliche Brennstoffe verglichen. Die Teilnehmer lernen in dieser Vorlesung die wichtigsten Entflammbarkeitsmerkmale, Zündparameter und Detonationsgrenzen von Wasserstoff-Luft- und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen kennen. Die oben genannten Eigenschaften werden im Vergleich zu anderen bekannten Brennstoffen dargestellt. Die Kenntnis einiger Eigenschaften wie Flammensichtbarkeit, Selbstentzündungstemperatur, Auswirkungen von Verdünnungsmitteln und Inhibitoren auf den Entflammbarkeitsbereich, adiabatische Flammentemperatur, Wärmestrahlung von Flammen, Lösch- und Abblasgrenzen wird für diejenigen, die direkt mit Wasserstoffbränden zu tun haben bzw. diese löschen, sehr nützlich sein. Die physiologischen (gesundheitlichen) Gefahren von Wasserstoff werden zwar in dieser Vorlesung erwähnt, aber in den folgenden Vorlesungen ausführlich behandelt. Man kommt zu dem Schluss, dass die Sicherheitsbedenken für Wasserstoffsysteme nicht größer, aber anders sind als bei den derzeit verwendeten Kraftstoffen [2].

Am Ende dieses Vortrags werden die Teilnehmer in der Lage sein:

- die Auswirkungen der Atom- und Molekularstruktur auf die Sicherheit bei der Speicherung und Handhabung von Wasserstoff zu verstehen;

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

- das Phasendiagramm von Wasserstoff zu interpretieren und seine drei Aggregatzustände zu identifizieren;
- physiologischen Gefahren im Zusammenhang mit GH_2 (Erstickung) und LH_2 zu erkennen (kryogene Verbrennungen, Erfrierungen, Unterkühlung, Lungenschäden durch Einatmen von Kaltdämpfen);
- die geringe Dampfdichte von GH_2 mit dem Auftrieb als wichtigstem Sicherheitsfaktor in Beziehung einzusetzen;
- den Verbrennungsprozess von Wasserstoff und seine wichtigsten Eigenschaften zu erklären;
- stöchiometrischen Konzentrationen und den Entflammbarkeitsbereich für Wasserstoff-Luft- und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische anzugeben;
- die Auswirkungen verschiedener Faktoren (Temperatur, Druck, Richtung der Flammenausbreitung, Verdünnungsmittel und Inhibitoren usw.) auf die Entzündbarkeit von Wasserstoff zu erläutern;
- die wichtigsten Zündeigenschaften zu definieren: Mindestzündenergie, Selbstentzündungstemperatur, adiabatische Flammentemperatur, Flammpunkt, minimaler experimenteller Sicherheitsabstand, laminare Brenngeschwindigkeit;
- die Detonationsgrenzen von Wasserstoff mit denen gängiger Kraftstoffe und mit dem Entflammbarkeitsbereich von Wasserstoff zu vergleichen;
- Löschparameter von Wasserstoffmikroflammen und Wasserstoffflammen zu beschreiben (Löschabstand; Löschrast; Löschrast; Löschrast; Abblasgrenzen)
- Physikalische, chemische, Entzündungs- und Verbrennungseigenschaften mit Wasserstoffgefahren/gefährlichen Phänomenen (Leckagen, Brände, Explosionen) in Beziehung zu setzen;
- die Unterschiede (und Gemeinsamkeiten) in den physikalischen Eigenschaften/Verbrennungsmerkmalen/Zündparametern von Wasserstoff und herkömmlichen Brennstoffen zu erläutern.

3. Verschiedene Formen von Wasserstoff

3.1 Atomarer und molekularer Wasserstoff

Die Ordnungszahl von Wasserstoff (H) im Periodensystem ist 1, und seine Atommasse beträgt 1,008 (angenähert durch vier Ziffern) [3]. Ein Wasserstoffatom besteht aus einem Kern mit einer positiven Ladungseinheit (Proton) und einem Elektron. Das Elektron trägt eine negative Ladung und wird gewöhnlich als "Wahrscheinlichkeitswolke" beschrieben, die den Kern wie eine unscharfe, kugelförmige Hülle umgibt [3]. Die Größe des Wasserstoffkerns im

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Grundzustand beträgt 10^{-10} m (1 Angström). Der Radius der Elektronenbahn, der die Größe des Atoms bestimmt, ist etwa 100.000 Mal so groß wie der Radius des Kerns. Die Ladungen des Protons und des Elektrons eines jeden Wasserstoffatoms heben sich gegenseitig auf, so dass das Wasserstoffatom elektrisch neutral ist [3].

Die Masse eines Wasserstoffatoms ist in seinem Kern konzentriert. Das Proton ist nämlich mehr als 1.800 Mal schwerer als das Elektron. Ein Neutron, das fast die gleiche Masse wie das Proton hat und keine Ladung trägt, kann ebenfalls im Kern vorhanden sein. Je nach Anzahl der Neutronen im Kern kann Wasserstoff drei Isotope haben: Protium ^1_1H (nur ein Proton im Kern), Deuterium ^2_1H (ein Proton und ein Neutron im Kern) und Tritium ^3_1H (ein Proton und zwei Neutronen im Kern) mit den Atommassen 1, 2 bzw. 3 (durch eine Ziffer angenähert). Das am häufigsten vorkommende Isotop (mehr als 99,985 %) ist Protium; Deuterium kommt in der Natur zu etwa 0,015 % vor, und Tritium kommt in der Natur nur in geringen Mengen vor, kann aber durch verschiedene Kernreaktionen künstlich hergestellt werden. Tritium ist instabil und radioaktiv (erzeugt β -Strahlen, d.h. sich schnell bewegende Elektronen als Ergebnis der Umwandlung eines Neutrons in ein Proton, 12,3 Jahre Halbwertszeit) [3].

Unter normalen Bedingungen ist Wasserstoff ein Gas, das aus zweiatomigen Molekülen (d. h. aus zwei Wasserstoffatomen) mit der Formel H_2 (Molekularmasse 2,016 g/mol) besteht. Zwei Wasserstoffatome gehen eine einfache kovalente Bindung ein. Aufgrund der Anordnung der Wasserstoffatome ist ein einzelnes Elektron, das um einen Kern kreist, sehr reaktiv. Aus diesem Grund können sich Wasserstoffatome leicht zu Paaren verbinden [3]. Wasserstoff ist das leichteste und am häufigsten vorkommende Element im Universum und macht 75 % (pro Masse) bzw. 90 % (pro Volumen) der gesamten Materie aus [4]. In der Erdatmosphäre kommt Wasserstoff praktisch nicht als freies Element vor (weniger als 1 ppm nach Volumen). In freier Form ist er in der Sonne und in den Sternen vorhanden.

3.2 Ortho- und para-Wasserstoff

Das Wasserstoffmolekül existiert in zwei Formen, die sich durch die relative Drehung des Kernspins der einzelnen Atome des Moleküls unterscheiden. Moleküle mit gleichgerichteten (parallelen) Spins werden als *ortho-Wasserstoff* bezeichnet, solche mit gegenläufigen (antiparallelen) Spins als *para-Wasserstoff* [5]. Die Chemie des Wasserstoffs, insbesondere die Verbrennungschemie, wird durch die verschiedenen atomaren und molekularen Formen leicht verändert.

Das Gleichgewichtsgemisch aus ortho- und para-Wasserstoff bei jeder Temperatur wird als Gleichgewichts-Wasserstoff bezeichnet. Das Ortho-Para-Wasserstoff-Gleichgewichtsgemisch mit einem Gehalt von 75 % Ortho-Wasserstoff und 25 % Para-Wasserstoff bei Raumtemperatur wird als *Normalwasserstoff* bezeichnet. Bei niedrigeren Temperaturen begünstigt das Gleichgewicht die Existenz des weniger energiereichen para-Wasserstoffs (flüssiger Wasserstoff bei 20 K besteht zu 99,8 % aus para-Wasserstoff). Bei der Umwandlung von ortho-Parawasserstoff in para-Wasserstoff wird Wärme freigesetzt: 703 kJ/kg bei 20 K für

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

die Umwandlung von ortho-Parawasserstoff bzw. 527 kJ/kg für die Umwandlung von normalem in para-Wasserstoff [5]. Diese Eigenschaft des Wasserstoffs untermauert die inhärent sicherere Speicherung von Wasserstoff in kryokomprimierter statt in verflüssigter Form in Kraftfahrzeuganwendungen, da das Phänomen des *Wasserstoffboil-Offs* (die durch die Umgebungswärme entstehenden Dämpfe) im normalen Fahrbetrieb wesentlich reduziert, wenn nicht sogar vollständig ausgeschlossen wird. Aufgrund der Umwandlung von Para- in Ortho-Wasserstoff während des "Verbrauchs" externer Wärme ist die Freisetzung von Wasserstoff aus dem Speicher infolge des "Boil-off"-Phänomens bei der kryokomprimierten Speicherung praktisch ausgeschlossen, was sich eindeutig auf die Sicherheit auswirkt [3].

Bei der Wasserstoffverflüssigung wird die bei der Umwandlung in den ortho-para-Zustand freigesetzte Energie abgeführt. Die Umwandlungswärme beträgt 703 kJ/kg. Dies entspricht dem 1,5-fachen der Verdampfungswärme [6]. Die Verflüssigung ist ein sehr langsamer exothermer Prozess, der mehrere Tage dauern kann, wenn er nicht durch den Einsatz eines paramagnetischen Katalysators beschleunigt wird.

3.3 Wasserstoff in gasförmiger, verflüssigter und flüssiger Form

Bei Standardtemperatur und -druck (STP¹) ist Wasserstoff ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas. Aus diesem Grund sind seine Lecks mit den menschlichen Sinnen nur schwer zu erkennen. Leider können Verbindungen wie Mercaptane (die normalerweise als Geruchsstoffe zur Erkennung von Erdgaslecks verwendet werden) Wasserstoffsystemen nicht zugesetzt werden, da sie die Brennstoffzellen verunreinigen ("vergiften") würden. Außerdem kann Wasserstoff aufgrund der geringeren Größe der Wasserstoffmoleküle im Vergleich zu den bekannten Geruchsstoffen durch Öffnungen wandern/entweichen, die für die Geruchsstoffe nicht groß genug sind, um sie durchzulassen. Aufgrund seines Auftriebs und seines hohen Dispersionskoeffizienten entfernt sich Wasserstoff schneller von der Leckstelle als die Geruchsstoffe. Wasserstoff ist eine ungiftige, nicht ätzende und brennbare Verbindung. Allerdings kann Wasserstoff zum Erstickten führen, da er den Sauerstoff in der Luft unter die für das Leben notwendige Konzentration verdünnt. Er ist das leichteste aller bekannten Gase. *Gasförmiger Wasserstoff* (GH₂) ist 14-mal leichter als Luft (die Dampfdichte von Wasserstoff beträgt 1, die Dampfdichte von Luft 14), was bedeutet, dass er bei einer Freisetzung in der Luft schnell aufsteigt und diffundiert. Wasserstoff wird häufig als Reduktionsmittel in einer Reihe von chemischen Prozessen verwendet. Obwohl Wasserstoff unter Standardbedingungen nicht korrosiv und nicht reaktiv ist, kann er die mechanische Festigkeit einiger Materialien durch eine Reihe von Wechselwirkungsprozessen verringern, die allgemein als Wasserstoffversprödung bezeichnet werden.

Flüssiger Wasserstoff (liquid hydrogen, LH₂) ist eine farblose, geruchlose, nicht korrosive und nicht sehr reaktive Flüssigkeit. Es handelt sich um eine kryogene Flüssigkeit (Anmerkung: Flüssigkeiten mit Temperaturen unter -73° C werden als kryogen bezeichnet) [3]. Flüssiger

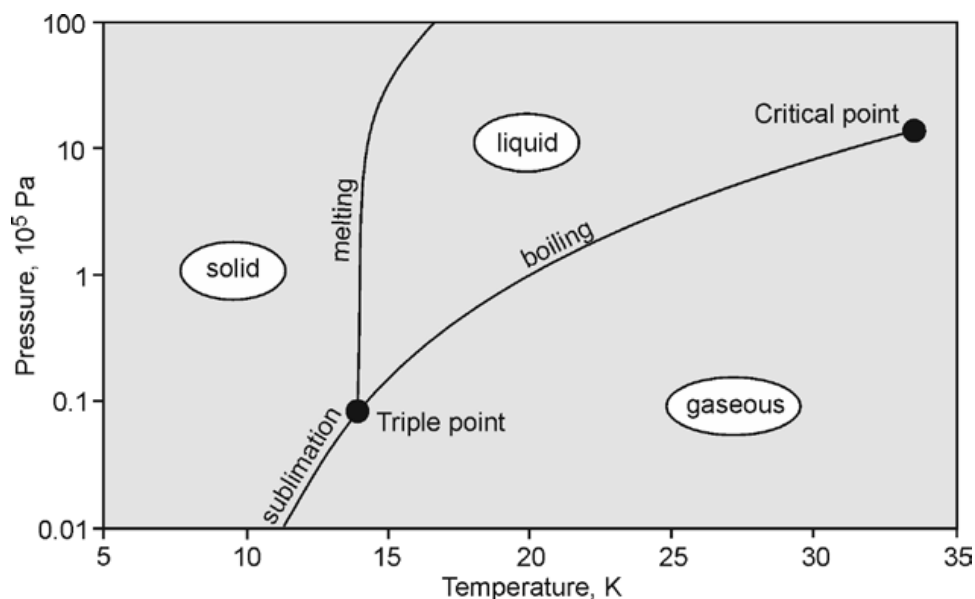
¹ Standardtemperatur und -druck (standard temperature and pressure, STP): 273,15 K (0°C) und 101.325 Pa.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Wasserstoff, der auf die Haut oder in die Augen gespritzt wird, kann schwere Verbrennungen durch Erfrierungen oder Unterkühlung verursachen. LH₂ kocht schnell oder wird gasförmig, wenn er in eine Umgebung mit normaler Temperatur gelangt oder dort verschüttet wird. Das Erwärmen von LH₂ auf Umgebungstemperatur kann in geschlossenen Räumen zu sehr hohem Druck führen. Bitte beachten Sie, dass das Einatmen kalter Dämpfe zu Atembeschwerden und schließlich zum Erstickungstod führen kann.

Das volumetrische Verhältnis von LH₂ zu GH₂ beträgt 1:848. LH₂ dehnt sich bei der Umwandlung in ein Gas bei normaler Temperatur und normalem Druck (normal temperature and pressure, NTP) etwa 850-mal aus² und wird daher bei relativ niedrigem Druck in doppelwandigen, vakuumisolierten Behältern gelagert, die mit Berstscheiben, Entlüftungsöffnungen und Druckentlastungsvorrichtungen (pressure relief devices, PRD) ausgestattet sind. Es hat die geringste Dichte aller Flüssiggase. Anders als bei Propan wird gasförmiger Wasserstoff bei der Kompression nicht verflüssigt. Daher gibt es in Behältern zur Speicherung von gasförmigem Wasserstoff keine LH₂-Phase, und im Falle eines Brandes besteht keine Gefahr einer Siede-Flüssigkeits-Expansions-Dampfexplosion (boiling liquid expanding vapour explosion, BLEVE) [7]. GH₂-Speicherbehälter sind auch mit PRDs ausgestattet, die ein kontrolliertes Ablassen von Wasserstoffgas ermöglichen. Dies wird in der Vorlesung über die Sicherheit der Wasserstoffspeicherung ausführlicher behandelt.

Das Phasendiagramm von Wasserstoff ist in [Abbildung 1](#) dargestellt. Das Phasendiagramm von Wasserstoff weist drei Kurven auf. Eine Kurve zeigt die Änderung der Siedetemperatur (oder der Kondensationstemperatur für den entgegengesetzten Phasenübergang) mit dem Druck; eine andere Kurve gibt die Änderung der Schmelz- (oder Gefrier-) Temperatur mit dem Druck an, und die dritte zeigt die Drücke und Temperaturen für den Sublimationsprozess. Der Prozess der Kondensation wird auch als *Verflüssigung* bezeichnet [3].



² Normale Temperatur und Druck (NTP): 293,15 K (20°C) und 101.325 Pa.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Abbildung 1. Phasendiagramm von Wasserstoff [3]

Wasserstoff kann in gasförmiger, flüssiger oder pastöser Form vorliegen. LH₂ ist eine klare Flüssigkeit mit einer hellblauen Tönung. Der pastöse Wasserstoff ist ein Gemisch aus festem und flüssigem Wasserstoff bei der Tripelpunktstemperatur. Der Übergang zwischen der gasförmigen, flüssigen und festen Phase des Wasserstoffs wird von den niedrigen Temperaturen dominiert. Der *Tripelpunkt* (d. h. die Temperatur von 13,8 K und der Druck von 7,2 kPa) ist die Bedingung, unter der alle drei Phasen nebeneinander existieren. Der Dampfdruck von pastösem Wasserstoff kann bis zu 7,04 kPa betragen [5], und während des Betriebs müssen Sicherheitsmaßnahmen ergriffen werden, um zu verhindern, dass Luft in das System eindringt, die ein entflammbares Gemisch bilden könnte [3]. Der Wärmeaustritt in ein pastöses Wasserstoff-System ohne Ullage erfordert die kontinuierliche Zugabe von festem pastösem-Wasserstoff und die Entfernung von LH₂, da sich der pastöse-Anteil bei seiner Zersetzung ausdehnt. Wenn die feste Phase des pastösen Wasserstoffs schmilzt, kann es zu einer beträchtlichen Volumenvergrößerung kommen [8].

Die höchste Temperatur, bei der Wasserstoffdämpfe verflüssigt werden können, ist die kritische Temperatur von 33,145 K (*kritischer Punkt* im Phasendiagramm). Der entsprechende kritische Druck beträgt 1,3 MPa (die Dichte am kritischen Punkt beträgt 31,263 kg/m³). Oberhalb der kritischen Temperatur ist es unmöglich, Wasserstoff durch einfache Druckerhöhung (d. h. durch Kompression) zu einer Flüssigkeit zu kondensieren. Oberhalb dieses Punktes kann nur kryokomprimiertes Gas erhalten werden, da die Wasserstoffmoleküle zu viel Energie haben, als dass die zwischenmolekularen Kräfte sie als Flüssigkeit zusammenhalten könnten [3].

Der normale Siedepunkt (normal boiling point, NBP, bei einem absoluten Druck von 101,325 kPa) von Wasserstoff beträgt 20,3 K. Der normale Schmelzpunkt beträgt 14,1 K (bei 101,325 kPa). Unter allen Stoffen hat Wasserstoff den zweitniedrigsten Siede- und Schmelzpunkt (nur Helium hat niedrigere Werte: Siedetemperatur von 4,2 K und Schmelztemperatur von 0,95 K). Alle diese Temperaturen sind extrem niedrig und liegen unter dem Gefrierpunkt der Luft. Es sei daran erinnert, dass bei der absoluten Nulltemperatur von 0 K (-273,15 °C), der niedrigsten Temperatur im Universum, jegliche Molekularbewegung zum Stillstand kommt [3]. Aufgrund dieser niedrigen Temperatur können die Entlüftungsöffnungen und Ventile von ₂LH-Lagerbehältern durch die Ansammlung von Eis, das sich aus der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit bildet, blockiert werden. Der übermäßige Druck kann dann den Behälter zum Bersten bringen und Wasserstoff freisetzen.

Bei der kontinuierlichen Verdampfung von LH₂ in einem Behälter entsteht GH₂, der an einen sicheren Ort abgeleitet oder vorübergehend sicher eingeschlossen werden muss. Wenn gasförmiger Wasserstoff vom NBP (normaler Siedepunkt) auf NTP (normale Temperatur und normaler Druck) erwärmt wird, nimmt sein Volumen zu. Bei Speicherbehältern mit festem Volumen führt der Phasenwechsel LH₂→ GH₂ und der damit verbundene Temperaturanstieg

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

(von NBP auf NTP) zu einem Druckanstieg von 0,1 MPa auf 177 MPa [6]. Dies kann zu einer Überdruckbeaufschlagung des Behälters oder zum Eindringen des flüssigen Wasserstoffs in Transfer- und Entlüftungsleitungen führen (sollte bei der Auslegung von Lagertanks berücksichtigt werden). Aus diesem Grund müssen Sicherheitsventile in die Speicherbehälter eingebaut werden.

LH₂ hat eine Dichte von 70,78 kg/m³ und damit eine etwa 14-mal geringere Dichte als Wasser: Das *spezifische Gewicht* von LH₂ beträgt 0,071 im Vergleich zu 1 für Wasser. Die höhere Dichte des gesättigten Wasserstoffdampfes bei niedrigen Temperaturen kann dazu führen, dass die Wasserstoffwolke sofort nach der Freisetzung horizontal oder sogar nach unten fließt, wenn LH₂ verschüttet wird oder ein Leck auftritt oder Gas mit einer Temperatur unter 193 K austritt [8]. Diese Tatsachen müssen von den Einsatzkräften beim Eingreifen am Unfallort berücksichtigt werden [3].

Ein wichtiger Sicherheitsaspekt bei der Verwendung von LH₂ ist, dass alle Gase mit Ausnahme von Helium bei einer so niedrigen Temperatur kondensieren und erstarren (sollten sie ihr ausgesetzt werden). Der Austritt von Luft oder anderen Gasen, die direkt mit flüssigem Wasserstoff in Berührung kommen, kann zu verschiedenen Gefahren führen [6]. Die erstarrten Gase können Rohre und Öffnungen verstopfen und durch die Eisbildung Ventile blockieren. Bei einem als Kryopumpen bezeichneten Prozess kann durch die Verringerung des Volumens der kondensierenden Gase ein Vakuum entstehen, das noch mehr Gas, z. B. ein Oxidationsmittel wie Luft, anziehen kann. Große Mengen kondensierter oder verfestigter Stoffe können sich ansammeln und LH₂ verdrängen, wenn das Leck über einen längeren Zeitraum bestehen bleibt. Wenn das System zu Wartungszwecken erwärmt wird, verdampfen diese verfestigten Stoffe, was zu hohen Drücken oder zur Bildung explosiver Gemische führen kann. Diese anderen Gase können auch Wärme in den flüssigen Wasserstoff leiten und zu erhöhten Verdampfungsverlusten oder einem "unerwarteten" Druckanstieg führen [3].

Flüssiger Wasserstoff wird normalerweise in vakuumisolierten Leitungen transportiert. Wenn jedoch kalter Wasserstoff in Rohren mit unzureichender Wärmedämmung fließt, kann dies das System leicht unter 90 K abkühlen, so dass kondensierte Luft mit einem Sauerstoffgehalt von bis zu 52 % vorhanden sein kann (NBP von Stickstoff ist 77,36 K, NBP von Sauerstoff ist 90,15 K, NBP von Kohlendioxid ist 216,6 K). Das flüssige Kondensat sieht aus und verhält sich wie Wasser. Dieses mit Sauerstoff angereicherte Kondensat erhöht die Entflammbarkeit von Stoffen und bringt Stoffe, die normalerweise nicht entflammbar sind, zum Brennen. Dazu gehören z. B. bituminöse Straßendecken. Besonders problematisch ist dies bei der Transportation großer Mengen von Wasserstoff. Wenn ein Gerät nicht ordnungsgemäß isoliert werden kann, sollte der Bereich darunter frei von organischen Materialien sein [3]. Die Anreicherung mit Sauerstoff kann die Entflammbarkeit erhöhen und sogar zur Bildung von stoßempfindlichen Verbindungen führen. Wenn ein mit Sauerstoff angereicherter Partikel kryogenes Wasserstoffgas verunreinigt, kann dieses Gemisch sogar detonieren. Die Behälter mit LH₂ müssen regelmäßig erwärmt und gespült werden, um den akkumulierten

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Sauerstoffgehalt im Behälter unter 2 % zu halten [6]. Vorsicht ist geboten, wenn Kohlendioxid als Spülgas verwendet wird. Es kann schwierig sein, das gesamte Kohlendioxid aus den Tiefpunkten des Systems zu entfernen, wo sich das Gas ansammeln kann [3].

Obwohl ein elektrischer Strom durch LH₂ fließen kann, lässt sich dieser Strom durch die Bildung von Ladungsträgern durch die Hintergrundstrahlung erklären. Daher ist die Strombelastbarkeit gering und mehr oder weniger unabhängig von der angelegten Spannung. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Akkumulation elektrischer Ladung in fließendem hochreinem LH₂ kein großes Problem darstellt [8].

4. Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff

4.1 Wasserstoffauftrieb als Sicherheitsfaktor

Gasförmiger Wasserstoff hat eine Dichte von 0,0838 kg/m³ (am NTP), die mehr als 14-mal geringer ist als die von Luft (1,205 kg/m³) unter den gleichen Bedingungen. Die spezifischen Gewichte von Wasserstoff und Luft bei NTP betragen 0,07 bzw. 1,0 (Abbildung 2). Daher ist Wasserstoff leichter als Luft und wird unter Umgebungsbedingungen aufsteigen und sich in einer offenen Umgebung ausbreiten [7]. Was andere Brennstoffe betrifft, so sind Propan- und Benzindampf schwerer als Luft, während Methan, d. h. Erdgas, 2-mal leichter als Luft, aber fast 8-mal schwerer als Wasserstoffgas ist.

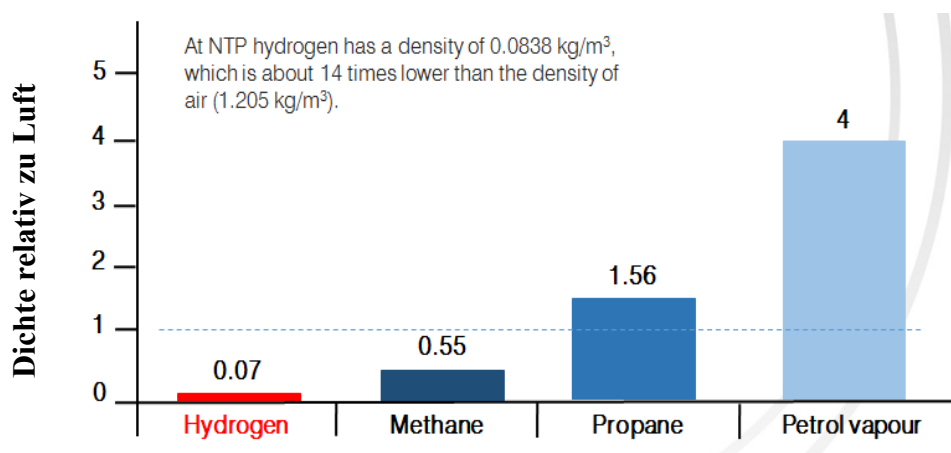


Abbildung 2. Dichten von Wasserstoff und anderen gängigen Brennstoffen im Verhältnis zu Luft

Die niedrige Dampfdichte von Wasserstoff führt dazu, dass das Gas im Vergleich zu anderen Verbindungen sehr *schwimmfähig* ist. In der Tat hat Wasserstoff den höchsten Auftrieb auf der Erde. Dies ist der wichtigste Sicherheitsvorteil von Wasserstoff, d.h. im Falle einer Freisetzung steigt er auf und verteilt sich schnell. Die unerwünschten Folgen von Wasserstofffreisetzungen in der freien Atmosphäre und in teilweise eingeschlossenen Räumen (in denen sich kein Wasserstoff ansammelt) werden durch den Auftrieb drastisch reduziert [3]. Die schwereren Brennstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis sind in der Lage, ziemlich große brennbare Wolken zu bilden, wie in den Fällen der katastrophalen Explosionen in Flixborough, 1974 [9] und

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Buncefield, 2005 [10]. In vielen realen Situationen können Kohlenwasserstoffe ein größeres Brand- und Explosionsrisiko darstellen als Wasserstoff.

Reiner Wasserstoff ist oberhalb der Temperatur von 22 K, d.h. über fast den gesamten Temperaturbereich seines gasförmigen Zustandes, positiv schwimmfähig [4]. Der Auftrieb sorgt für eine vergleichsweise schnelle Verdünnung des freigesetzten Wasserstoffs durch die Umgebungsluft unterhalb der unteren Entflammbarkeitsgrenze. Unter nicht eingeschränkten Bedingungen wäre nur ein kleiner Teil des freigesetzten Wasserstoffs in der Lage zu deflagrieren. *Deflagration* ist ein Begriff, der das "Abbrennen" beschreibt, d. h. eine Unterschallverbrennung, die sich durch Wärmeübertragung ausbreitet; heißes brennendes Material erhitzt die nächste Schicht kalten Materials und entzündet sie. Tatsächlich setzt eine Wasserstoff-Luft-Wolke, die sich aus der unbeabsichtigten Freisetzung beim Versagen eines Lagertanks oder einer Pipeline entwickelt, im Falle einer Deflagration nur einen kleinen Teil ihrer thermischen Energie frei, der im Bereich von 0,1-10% und in den meisten Fällen unter 1% der Gesamtenergie des freigesetzten Wasserstoffs liegt [4, 11]. Dadurch unterscheiden sich die Sicherheitsüberlegungen bei einem Unfall mit einem großen Wasserstoffinventar im Freien deutlich von denen für andere brennbare Gase, die oft weniger oder gar keine schädlichen Folgen haben. Der hohe Auftrieb von Wasserstoff beeinflusst seine Ausbreitung wesentlich stärker als sein hohes Diffusionsvermögen [3].

Bei der Anwendung von Beobachtungen zum Auftrieb von gasförmigem Wasserstoff auf die Freisetzung von Wasserstoffdämpfen bei kryogenen Temperaturen ist jedoch Vorsicht geboten [3]. Gesättigter Wasserstoffdampf ist schwerer als Luft und bleibt in Bodennähe, bis die Temperatur ansteigt [8]. In der Regel wird der Gemischwolke durch die Kondensation von Luftfeuchtigkeit auch Wasser zugesetzt, was sie erstens sichtbar macht und zweitens die Molekülmasse des Gemischs noch weiter erhöht [3]. Die Auftriebsgeschwindigkeit hängt mit dem Unterschied zwischen der Luft- und der Wasserstoffdichte zusammen; daher werden die kalten, dichten Wasserstoffgase, die bei LH₂-Austritten entstehen, nicht aufsteigen. Die Auftriebsgeschwindigkeit von Wasserstoff in NTP-Luft erreicht 1,2 bis 9 m/s [12].

4.2 Diffusionsvermögen von Wasserstoff

Die Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff ist im Vergleich zu anderen Brennstoffen aufgrund der geringen Größe seiner Moleküle höher (Abbildung 3). Die Literaturdaten über den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Luft reichen von $6,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [13] bis $6,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [14].

Die Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff ist größer als die von Helium und etwa dreimal so groß wie die von Stickstoff in Luft bei Umgebungsbedingungen. GH₂ diffundiert auch leicht durch Feststoffe. Der effektive Diffusionskoeffizient von Wasserstoff durch Gipsplatten beträgt beispielsweise $1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur [3]. Die effektiven Diffusionskoeffizienten von Helium und Wasserstoff durch Gipsplatten wurden von Yang et al. gemessen [15]. Die geschätzten durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten betragen $D_e =$

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

$1,3-1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ für Helium ($3,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ für gestrichene Gipsplatte) und $D_e = 1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ für Wasserstoff bei Raumtemperatur 22° C . Die Autoren betonten, dass angesichts der Tatsache, dass das Innere der meisten Garagen in den USA über große mit Gipsplatten bedeckte Flächen verfügt und Wasserstoff leicht durch Gipsplatte diffundieren kann, dieser Diffusionsprozess bei der Gefährdungsbeurteilung einer unbeabsichtigten Freisetzung von Wasserstoff in Garagen oder mit Gipsplatten verkleideten Räumen nicht außer Acht gelassen werden sollte [3].

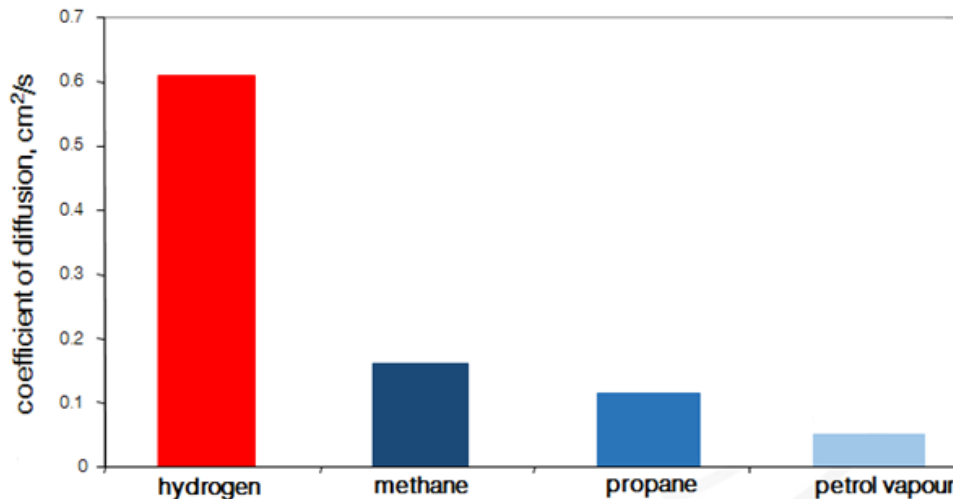


Abbildung 3. Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff und kohlenwasserstoffbasierte Kraftstoffe

4.3 Andere physikalische Eigenschaften

Die niedrige Viskosität von Wasserstoff und die geringe Größe des Moleküls erklären eine vergleichsweise hohe Durchflussrate, wenn das Gas durch Armaturen, Dichtungen, poröse Materialien usw. entweicht. Dieser negative Effekt wird bis zu einem gewissen Grad durch die niedrige Energiedichte (volumetrisch) von Wasserstoff im Vergleich zu z. B. Methan oder anderen Kohlenwasserstoffgasen ausgeglichen. Die Viskosität (in μPoise) von GH_2 : 89,48 (NTP) und 11,28 (NBP), während die Viskosität von LH_2 bei NBP 132,0 beträgt [4].

Die Wärmekapazität von Wasserstoff ist trotz seiner geringen Molekülmasse ähnlich wie die anderer zweiatomiger Gase [6]. Die spezifische Wärme von GH_2 bei konstantem Druck c_p (in kJ/kg/K): 14,85 (NTP), 14,304 (STP), 12,15 (NBP). Die spezifische Wärme von LH_2 am Siedepunkt beträgt $9,66 \text{ kJ/kg/K}$ [4]. Die spezifische Wärme von flüssigem Para-Wasserstoff bei konstantem Druck beträgt $c_p = 9,688 \text{ kJ/kg/K}$. Sie ist mehr als doppelt so hoch wie die von flüssigem Wasser und fünfmal so hoch wie die von flüssigem Sauerstoff bei seinem NBP. Die Gaskonstante von Wasserstoff beträgt $4,1243 \text{ kJ/kg/K}$ (d. h. die universelle Gaskonstante geteilt durch das Molekulargewicht). Das Verhältnis der spezifischen Wärme (γ) von Wasserstoff bei NTP beträgt 1,39 und bei STP (Standardtemperatur und -druck) beträgt γ 1,405 [3].

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

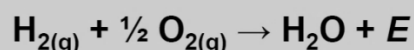
Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff ist deutlich höher als die der anderen Gase: für GH₂ beträgt sie 0,187 W/m/K (NTP), 0,01694 W/m/K (NBP); für LH₂: 0,09892 W/m/K (NBP). Die Schallgeschwindigkeit in gasförmigem Wasserstoff beträgt 1.294 m/s bei NTP und 355 m/s bei NBP [3]. Die Schallgeschwindigkeit in flüssigem Wasserstoff beträgt 1.093 m/s (Siedepunkt). Die Schallgeschwindigkeit im stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemisch beträgt 404 m/s [4].

Der Joule-Thompson-Prozess (J-T) oder *Drosselungsprozess* bezieht sich auf die Temperaturänderung eines realen Gases, wenn es durch ein Ventil oder einen porösen Stopfen gepresst wird, während es gut isoliert bleibt, so dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Die meisten Gase, die durch einen porösen Stopfen, eine kleine Öffnung oder eine Düse von einem hohen auf einen niedrigen Druck entspannt werden, werden in der Regel durch die so genannte *gedrosselte Expansion* abgekühlt [1]. Die Temperatur von Wasserstoff steigt jedoch an, wenn er bei einer Temperatur und einem Druck expandiert wird, die über die Temperatur- und Druckbedingungen hinausgehen, die die J-T-Inversionskurve für Wasserstoff definieren [1]. Die maximale Inversionstemperatur für Wasserstoff beträgt 202 K (-71° C) bei einem absoluten Druck von Null [16]. Folglich steigt die Temperatur von Wasserstoff bei jeder Temperatur und jedem Druck, die über diesen Werten liegen, bei der Expansion an. Der Temperaturanstieg infolge der J-T-Expansion reicht normalerweise nicht aus, um ein brennbares Wasserstoff/Oxidationsmittel-Gemisch zu entzünden. Ein Beispiel für das Ausmaß des Temperaturanstiegs ist, dass die Temperatur des Wasserstoffs von ursprünglich 300 K auf 346 K ansteigt, wenn er von einem absoluten Druck von 100 MPa auf einen absoluten Druck von 0,1 MPa expandiert. Ein Temperaturanstieg von 46 K bringt den Wasserstoff nicht auf seine Zündtemperatur, es sei denn, er befindet sich nach der Vermischung mit dem umgebenden Gas bereits in der Nähe der Zündtemperatur [8].

4.4 Verbrennung von Wasserstoff: Hauptmerkmale

Bei normaler Temperatur ist Wasserstoff nicht sehr reaktiv, es sei denn, er wird in irgendeiner Weise aktiviert, z. B. durch einen geeigneten Katalysator. Die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zur Bildung von Wasser bei Raumtemperatur ist außerordentlich langsam. Wenn die Reaktion jedoch durch einen Katalysator oder einen Funken beschleunigt wird, verläuft sie mit hoher Geschwindigkeit und "explosiver" Gewalt:

hydrogen + oxygen → water + energy



Molekularer Wasserstoff dissoziiert bei hohen Temperaturen in freie Atome. Atomarer Wasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel, selbst bei Umgebungstemperatur, z. B. wenn er aus einer Hochtemperaturzone einer Flammenfront in ihre vorheizende Niedertemperaturzone diffundiert. Die Wärme, die freigesetzt wird, wenn sich die Wasserstoffatome wieder zu einem

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Wasserstoffmolekül verbinden, wird z. B. genutzt, um beim Schweißen mit atomarem Wasserstoff hohe Temperaturen zu erreichen [3].

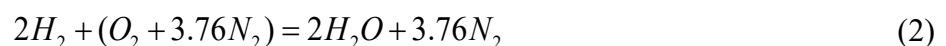
Wasserstoff verbrennt in einer sauberen Atmosphäre mit einer unsichtbaren Flamme. Die *adiabatische Temperatur der vorgemischten Flamme* für ein stöchiometrisches Gemisch in Luft ist mit 2.403 K etwas höher als bei anderen Brennstoffen [4]. Diese Temperatur kann an einem Unfallort zu schweren Verletzungen führen, insbesondere in einer sauberen Laborumgebung, in der die Wasserstoffflamme praktisch unsichtbar ist. Die Verbrennung von Wasserstoff und heiße Ströme verursachen jedoch Veränderungen in der Umgebung, die zur Erkennung der Flamme genutzt werden können. Obwohl die nicht leuchtende Wasserstoffflamme eine visuelle Erkennung erschwert, gibt es einen starken Einfluss von Wärme und Turbulenzen auf die umgebende Atmosphäre und die aufsteigende Wolke heißer Verbrennungsprodukte. Diese Veränderungen werden als die Signatur des Feuers bezeichnet [3].

4.5 Stöchiometrische Konzentration von Wasserstoff

Das stöchiometrische Gemisch ist ein Gemisch, in dem sowohl der Brennstoff als auch das Oxidationsmittel vollständig verbraucht werden (d. h. vollständige Verbrennung), um Verbrennungsprodukte zu bilden. Beispielsweise können sich die beiden zweiatomigen Gase Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) verbinden, um Wasser als einziges Produkt einer exothermen Reaktion zwischen ihnen zu bilden, wie in Gleichung (1) beschrieben:



Das *stöchiometrische Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch* besteht also aus 66,66 Vol.-% Wasserstoff und 33,33 Vol. Die *stöchiometrische Konzentration von Wasserstoff in Luft* (unter der Annahme, dass Luft zu 21 % aus Sauerstoff und zu 79 % aus Stickstoff besteht) beträgt 29,59 Vol.-% bei einem Luftgehalt von 70,41 Vol.-%:



Die *mageren Gemische* sind die Wasserstoff-Luft-Gemische, in denen die Wasserstoffkonzentration unter dem stöchiometrischen Wert liegt. In den *fetten Gemischen* ist die Wasserstoffkonzentration höher als der stöchiometrische Wert [3].

4.6 Verbrennungswärme und Sauerstoffgrenzwertindex

Der untere Heizwert (d. h. die Verbrennungswärme) von Wasserstoff beträgt 241,7 kJ/mol und der obere Heizwert 286,1 kJ/mol [4]. Der Unterschied von etwa 16 % ist auf die Kondensationswärme von Wasserdampf zurückzuführen, und dieser Wert ist im Vergleich zu anderen Gasen größer. Diese Energie wird entweder bei der Verbrennung oder bei einer Brennstoffzellenreaktion zwischen Wasserstoff und Oxidationsmittel (Luft oder Sauerstoff)

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

freigesetzt. **Tabelle 1** vergleicht die höheren und niedrigeren Heizwerte für verschiedene Brennstoffe³.

Tabelle 1. Die Heizwerte für Wasserstoff und andere gängige Brennstoffe

	Wasserstoff	Methan	Propan	Benzin
Höherer Heizwert (25 °C, 1 atm), kJ/kg	1.4186×10^5	5.553×10^4	5.036×10^4	4.75×10^4
Unterer Heizwert (25 °C, 1 atm), kJ/kg	1.1993×10^5	5.002×10^4	4.56×10^4	4.45×10^4
Differenz zwischen höheren und niedrigeren Heizwerten (25 °C, 1 atm), kJ/kg	2.193×10^4	5.51×10^3	4.76×10^3	3.0×10^3

Der Sauerstoffgrenzwert ist die Mindestkonzentration an Sauerstoff, die die Flammenausbreitung in einem Gemisch aus Brennstoff, Luft und Stickstoff unterstützt. Das Gemisch aus Wasserstoff, Luft und Stickstoff unter NTP-Bedingungen kann die Flamme nicht ausbreiten, wenn es weniger als 5 Vol.-% Sauerstoff enthält [5].

4.7 Untere und obere Entflammbarkeitsgrenze (lower and upper flammability limits, LFL und UFL)

Der *Entflammbarkeitsbereich* ist der Bereich der Konzentrationen zwischen der unteren und der oberen Entflammbarkeitsgrenze. Die *untere Entflammbarkeitsgrenze* (LFL) ist die niedrigste Konzentration und die *obere Entflammbarkeitsgrenze* (UFL) ist die höchste Konzentration eines brennbaren Stoffes in einem gasförmigen Oxidationsmittel, bei der sich eine Flamme ausbreitet.

Wasserstoff entzündet sich, wenn sein Gehalt in der Luft unterhalb der UFL und oberhalb der LFL liegt und wenn eine Zündquelle vorhanden ist. Der Entflammbarkeitsbereich von Wasserstoff ist im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffen auf der Grundlage der Daten aus [3] deutlich breiter, d. h. 4 bis 75 Vol.-% in Luft bei NTP (**Abbildung 4**).

³ Zur Umrechnung des Heizwerts von kJ/mol in kJ/g wird der erste Wert durch das Molekulargewicht von Wasserstoff - 2 g/mol - dividiert.

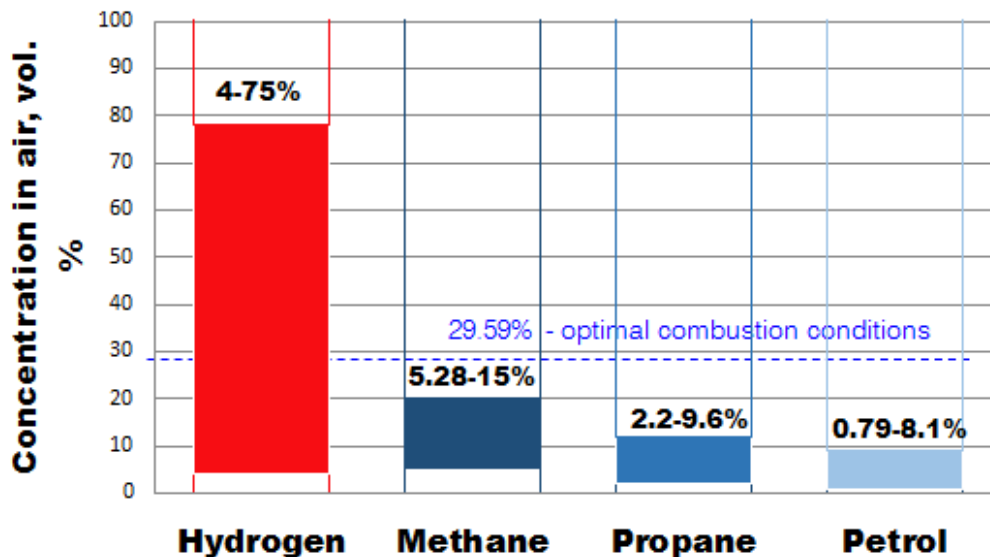


Abbildung 4. Entflammbarkeitsgrenzen für Wasserstoff und andere gängige Brennstoffe

4.8 Auswirkungen verschiedener Faktoren auf LFL und UFL

Der Entflammbarkeitsbereich vergrößert sich linear mit steigender *Temperatur* (Abbildung 5). Die LFL sinkt um etwa 2,5 Vol.-% (von 4 auf 1,5 Vol.-%) mit dem Anstieg der Temperatur von 20 °C auf 400° C, während die UFL bei der gleichen Änderung der Mischungstemperatur um etwa 12,5 Vol.-% zunimmt.

Darüber hinaus hängen die Entflammbarkeitsgrenzen von Wasserstoff von der *Richtung der Flammenausbreitung* ab. Die Bereiche der Entflammbarkeitsgrenzen für verschiedene Flammenausbreitungsrichtungen, auf die in [17] Bezug genommen wird, sind in **Tabelle 2** dargestellt. In einem anfänglich ruhigen Gemisch ändert sich beispielsweise ein konservativer Wert der LFL von 3,9 Vol.-% für die Ausbreitung nach oben über 6 Vol.-% für sich horizontal ausbreitende Flammen bis zu 8,5 Vol.

Tabelle 2. Entflammbarkeitsgrenzen von Wasserstoff-Luft für aufwärtsgerichtete, horizontale und abwärtsgerichtete (kugelförmige) Ausbreitung bei volumenbezogener Wasserstoffkonzentration

Upward propagation		Horizontal propagation		Downward propagation	
LFL	UFL	LFL	UFL	LFL	UFL
3.9-5.1%	67.9-75%	6.0-7.15%	65.7-71.4%	8.5-9.45%	68-74.5%

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

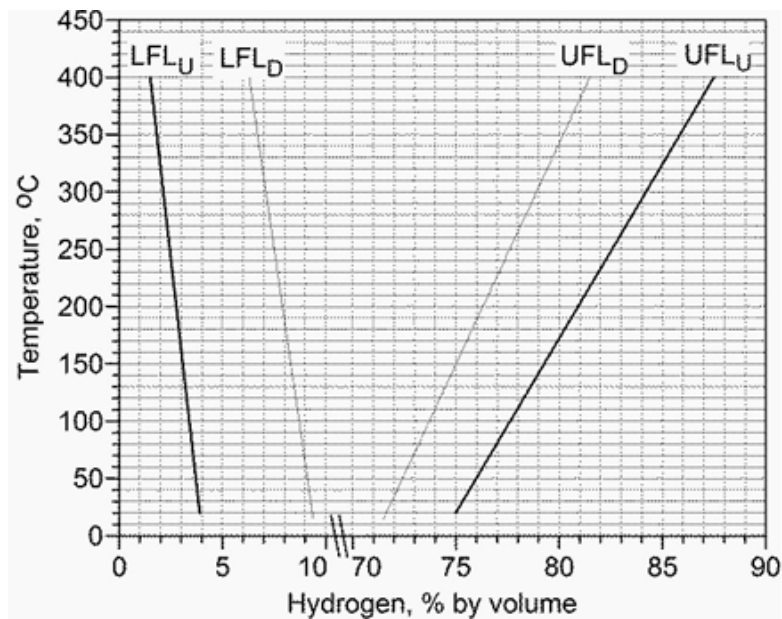


Abbildung 5. Die Auswirkung der Temperatur auf die LFL und UFL: dicke Linien U - Flammenausbreitung nach oben; dünne Linien D - Flammenausbreitung nach unten [3]

Der Entflammbarkeitsbereich hängt auch vom *Druck* ab (Abbildung 6). Die LFL steigt auf 5,6 Vol.-%, wenn der Druck von 0,1 auf 5,0 MPa ansteigt, und bleibt dann bis zu einem Druck von 15 MPa konstant. Die UFL ändert sich nicht monoton. Sie sinkt von 76,6 auf 71 Vol.-%, wenn der Druck von 0,1 auf 2,0 MPa ansteigt; dann steigt die UFL von 71 auf 73,8 Vol.-% bei einem Druckanstieg von 2,0 auf 5,0 MPa; und sie sinkt wieder leicht von 73,8 auf 72,8% bei einem Druckanstieg von 5,0 auf 15,0 MPa [18].

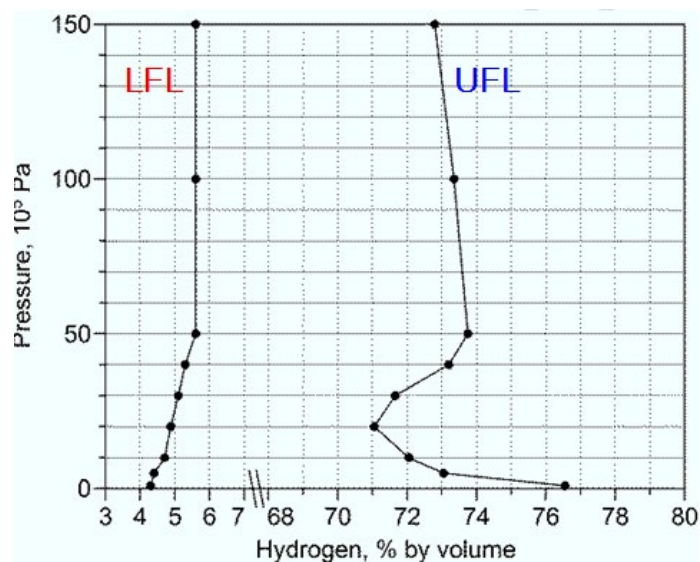


Abbildung 6. LFL und UFL von Wasserstoff-Luft-Gemischen in Abhängigkeit vom Druck [18].

Ein Wasserstoff-Oxidationsmittel-Gemisch kann eine Flamme nur innerhalb der Entflammbarkeitsgrenzen ausbreiten, die im Wesentlichen die Grenzen der Ausbreitung der vorgemischten Flamme aus dem Ort der Zündquelle ohne die löschende Wirkung des

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Prüfgefäßes (Rohr, Bombe usw.) darstellen. Die Entflammbarkeitsgrenzen hängen von der *Apparatur und der zu ihrer Bestimmung verwendeten Norm ab*. **Tabelle 3** zeigt die Streuung der Entflammbarkeitsgrenzwerte (in Vol.-%), die mit verschiedenen Normgeräten und angewandten Verfahren ermittelt wurden [18]. DIN 51649 ist eine deutsche Norm, die eine vertikale Glasröhre (Innendurchmesser 60 mm, Höhe 300 mm) bei atmosphärischem Druck verwendet, wobei die Zündquelle ein Hochspannungsfunke von 0,5 s Dauer ist. In der Norm EN 1839 (T) wurde ein vertikales Glasrohr (80 mm Durchmesser und 300 mm Höhe) mit einem Hochspannungsfunken (0,2 s Dauer) als Zündquelle verwendet. In der Norm EN 1839 (B) wurde ein geschlossenes kugelförmiges Stahlgefäß (Bombe) mit einem Volumen von 14 dm³ verwendet, und als Zündquelle diente ein Schmelzdraht. ASTM E 681 (USA) verwendet einen Glaskolben mit einem Volumen von 5 dm³, mit einem Druck von 0,133 bar bis atmosphärisch, und als Zündquelle einen Hochspannungsfunken mit einer Dauer von 0,4 s [18].

Tabelle 3. Die Abhängigkeit der LFL und UFL von Wasserstoff-Luft-Gemischen am NTP von der verwendeten Norm

Limit	DIN 51649	EN 1839 (T)	EN 1839 (B)	ASTM E 681
LFL	3.8%	3.6%	4.2%	3.75%
UFL	75.8%	76.6%	77.0%	75.1%

Coward und Jones beschrieben die Anfangsphase der Flammenausbreitung nach der Zündung eines Wasserstoff-Luft-Gemisches (4 Vol. %) wie folgt. Unmittelbar über der Funkenstrecke war ein Wirbelring der Flamme zu sehen; er stieg auf, dehnte sich etwa 40 cm aus, brach dann ab und verschwand. Die Ausbreitung der Flamme nach oben erfolgt bei Konzentrationen nahe der LFL von 4 Vol.-% in Form einer Ansammlung kleiner Flammenbälle, die sich stetig bis zum oberen Ende des Gefäßes bewegen [17]. Bei Wasserstoffkonzentrationen im Bereich von 4,4-5,6 Vol.-% stieg ein ähnlicher Wirbelring etwa 40 cm hoch und brach dann in Segmente auf, die jeweils in Flammenbälle unterteilt waren, die sich nach oben bewegten [17]. Zwischen diesen kleinen Flammenbällen befindet sich jeweils ein unverbranntes Gemisch. Ein zunehmender Anteil des vorhandenen Wasserstoffs wurde verbrannt, je höher die Wasserstoffmenge war. Das Gemisch mit 5,6 Vol.-% Wasserstoff verbrannte zu etwa 50 %. Diese Beobachtung erklärt, warum die Verbrennung eines ruhenden Wasserstoff-Luft-Gemischs nahe der LFL von 4 Vol.-% in einem geschlossenen Behälter einen praktisch vernachlässigbaren Überdruck erzeugen kann. Es ist erwähnenswert, dass ein ruhendes Wasserstoff-Luft-Gemisch im Konzentrationsbereich von 4-6 % in einer Reihe von Szenarien praktisch ohne Überdruck brennen könnte, z. B. wenn es am oberen Rand eines Gehäuses entzündet wird, da sich die Flamme unter solchen Bedingungen in keine Richtung ausbreiten kann und somit keine Wärme freigesetzt wird, die mit einem Druckaufbau einhergeht. Bitte beachten Sie, dass dies nur für die anfänglich ruhenden Gemische gilt.

Bei Systemen wie Elektrolyseuren oder Brennstoffzellen können Zwischenfälle oder Unfälle zur Bildung eines entflammbaren Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischs führen, weshalb es für die

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Einsatzkräfte wichtig ist, den Entflammbarkeitsbereich zu kennen. Der Entflammbarkeitsbereich für Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische liegt beim NTP zwischen 4 und 95 Volumenprozent. Die Entflammbarkeitsgrenzen von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen hängen auch vom Druck ab, wie in [Tabelle 4](#) dargestellt. Die Grenzwerte wurden nach der europäischen Norm EN 1839(B) für den Druckbereich von 1-20 bar ermittelt. Bei Drücken über 20 bar wurde ein kleinerer Behälter von 2,8 dm³ anstelle des standardmäßigen 6-dm³-Behälters verwendet. Wie aus [Tabelle 4](#) hervorgeht, verengt sich der Entflammbarkeitsbereich von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen für die Drücke im Bereich von 1-20 bar; bei Drücken über 20 bar nehmen sowohl LFL als auch UFL zu.

Tabelle 4. Die Auswirkung des Drucks auf die Entflammbarkeitsgrenzen (bei 20 und 80°C) von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen

Druck, bar	LFL bei 20 °C, Vol. %	UFL bei 20 °C, Vol. %	LFL bei 80 °C, Vol.-%	UFL bei 80°C, Vol.-%
1	4.0	95.2	3.8	95.4
5	4.6	94.6	4.4	95.0
10	5.0	94.2	4.8	94.6
20	5.4	94.2	5.2	94.6
50	5.5	94.6	5.3	95.0
100	5.7	94.9	5.7	95.3
150	5.7	95.1	5.3	95.5
200	5.9	95.1	5.7	95.5

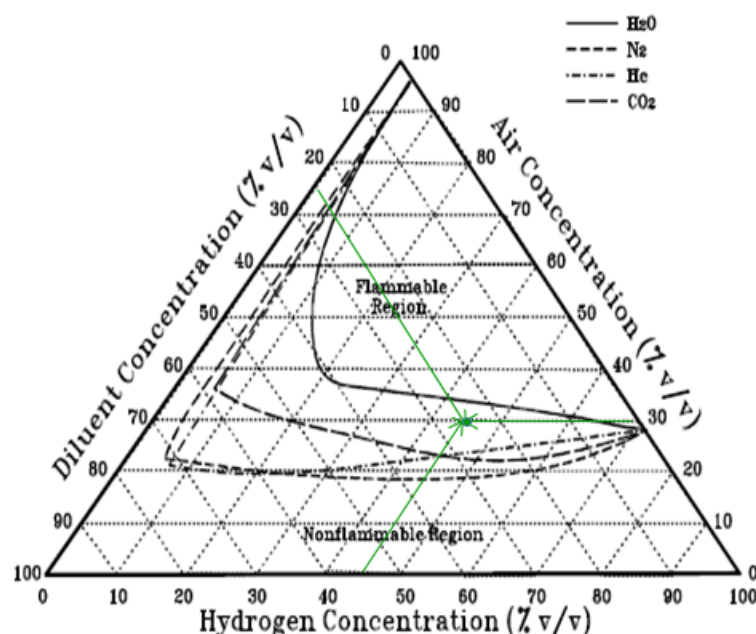


Abbildung 7. Entflammbarkeitsgrenzen für Wasserstoff-Luft-Verdünnungsmittel-Gemische [5]

Auch die *Verdünnungsmittel* und *Inhibitoren* beeinflussen den Entflammbarkeitsbereich. Die Entflammbarkeitsgrenzen für Wasserstoff-Luft-Verdünnungsmittel-Systeme sind in

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Abbildung 7 als ternäres Diagramm dargestellt. Dieses Diagramm ist sehr nützlich, um das am besten geeignete Verdünnungsmittel zu bestimmen. Das Gemisch aus 45 Volumenprozent Wasserstoff, 30 Volumenprozent Luft und 25 Volumenprozent Verdünnungsmittel ist in diesem Diagramm mit einem grünen Punkt gekennzeichnet. Bei der gewählten Zusammensetzung liegen Verdünnungsmittel wie Helium, Kohlendioxid und Stickstoff noch innerhalb des Entflammbarkeitsbereichs, während die Verwendung von Wasser als Verdünnungsmittel zur Bildung eines nicht entflammaren Gemischs führt. Wasser war bei der Verringerung des Entflammbarkeitsbereichs am wirksamsten, Stickstoff am wenigsten wirksam [8].

Tabelle 5, übernommen aus [8], zeigt die qualitative Wirkung der Verdünnungsmittel Helium He, Kohlendioxid CO₂, Stickstoff N₂ und Argon Ar für verschiedene Rohrgößen. Argon war am wenigsten wirksam bei der Verringerung des entflammaren Bereichs für Wasserstoff in Luft.

Tabelle 5. Auswirkung von Verdünnungsmitteln auf den Entflammbarkeitsbereich von Wasserstoff-Luft-Gemischen

Rohrdurchmesser, cm	Bewertung von Verdünnungsmitteln zur Verringerung des Entflammbarkeitsbereichs
Breite Rohre	CO ₂ > N ₂ > He > Ar
2.2	CO ₂ > He > N ₂ > Ar
1.6	He > CO ₂ > N ₂ > Ar

Tabelle 6 vergleicht die Wirkung von Stickstoff N₂ und Halogenkohlenstoff-Inhibitoren (Brommethan CH₃ Br und Bromtrifluormethan BrCF₃), die zum Löschen von Wasserstoffdiffusionsflammen in Luft erforderlich sind. Die halogenhaltigen Inhibitoren waren wirksamer, wenn sie dem Luftstrom zugesetzt wurden; Stickstoff war wirksamer, wenn er dem Brennstoffstrom zugesetzt wurde [8].

Tabelle 6. Auswirkung von Stickstoff- und Halogenkohlenstoffinhibitoren auf das Erlöschen von Wasserstoffflammen

Inhibitor	Concentration at flame extinction vol%
Added to air:	
Nitrogen	94.1
CH ₃ Br	11.7
CBrF ₃	17.7
Added to fuel:	
Nitrogen	52.4
CH ₃ Br	58.1
BrCF ₃	56.6

Turbulenzen können auch den Überdruck, der durch die Flammenausbreitung durch die mageren Gemische in einem geschlossenen Behälter entsteht, erheblich beeinflussen. Die

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Flammenausbreitung durch das anfänglich ruhige Gemisch mit einer Wasserstoffkonzentration in der Luft von weniger als 8 Volumenprozent erzeugt nämlich keinen Überdruck. Dies lässt sich durch die unvollständige Verbrennung erklären, da sich die Flamme nicht nach unten ausbreiten kann. Wenn das Gemisch jedoch turbulent ist, kann das Gemisch selbst bei LFL, d. h. bei 4 Vol.-% Wasserstoff, einen Druck von bis zu 2,5 bar in einem geschlossenen Gefäß erzeugen.

4.9 Zündeigenschaften

Wasserstoff lässt sich sehr leicht entzünden [5]. Zu den potenziellen Zündquellen gehören mechanische Funken von schnell schließenden Ventilen, elektrostatische Entladungen in nicht geerdeten Partikelfiltern, Funken von elektrischen Geräten, Katalysatorpartikel, Heizgeräte, Blitzeinschläge in der Nähe des Abluftkamins usw. Daher müssen die Zündquellen beseitigt oder in geeigneter Weise isoliert werden, und alle Arbeiten sollten so durchgeführt werden, als ob unvorhergesehene Zündquellen auftreten könnten [3].

Die Selbstentzündungstemperatur ist die Mindesttemperatur, die erforderlich ist, um die Verbrennungsreaktion eines Brennstoff-Oxidationsmittel-Gemisches in Abwesenheit einer externen Zündquelle einzuleiten. Die Standard-Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff in Luft liegt über 510 °C [14]. Sie ist im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen mit langen Molekülen relativ hoch. Sie kann jedoch durch katalytische Oberflächen gesenkt werden. Gegenstände mit Temperaturen von 500 bis 580° C können Wasserstoff-Luft- oder Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische bei Atmosphärendruck entzünden. Wesentlich kühlere Gegenstände mit einer Temperatur von etwa 320° C können bei längerem Kontakt unter Atmosphärendruck zur Entzündung führen [5]. Die Zündtemperatur eines Heißluftstrahls beträgt 670° C [4]. Die angegebene Temperatur hängt stark vom System ab, und die zum Vergleich gewählten Werte sollten nur auf ähnliche Systeme angewandt werden. Wie aus [Abbildung 8](#) hervorgeht, haben Wasserstoff, Propan und Erdgas (d. h. Methan) fast ähnliche Werte für die Selbstentzündungstemperatur. Alle drei Kraftstoffe haben Selbstentzündungstemperaturen, die mindestens doppelt so hoch sind wie die Selbstentzündungstemperatur von Benzindampf [7].

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

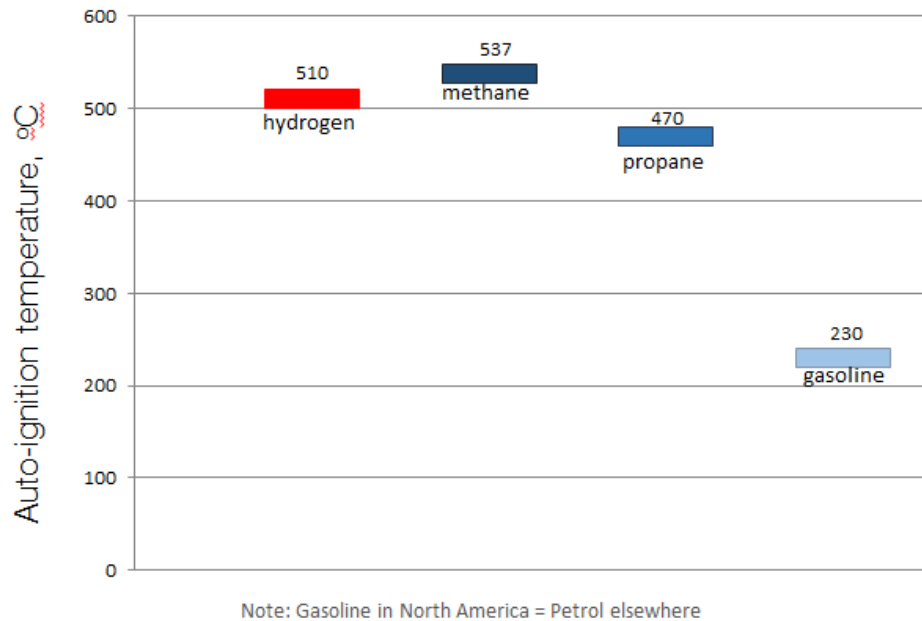


Abbildung 8. Die Selbstentzündungstemperaturen von Wasserstoff und anderen Brennstoffen, basierend auf den in [3] veröffentlichten Daten.

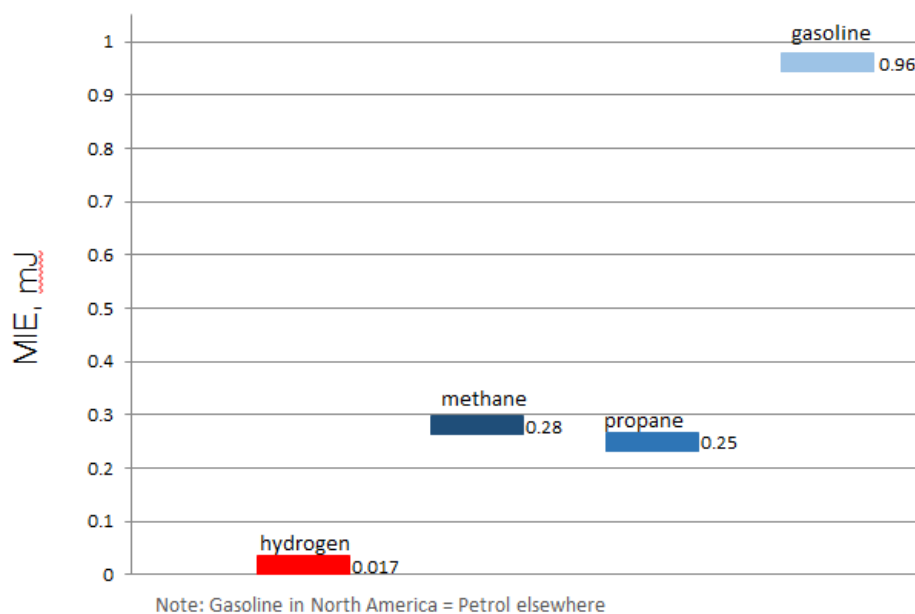


Abbildung 9. MIE-Werte, basierend auf den in [3] veröffentlichten Daten, für Wasserstoff und andere Brennstoffe.

Die Mindestzündenergie (MZE) brennbarer Gase und Dämpfe ist der Mindestwert der elektrischen Energie, die im Entladungsstromkreis mit möglichst geringen Leitungsverlusten gespeichert ist und die (bei Entladung über eine Funkenstrecke) das ruhende Gemisch in der zündfähigsten Zusammensetzung gerade noch entzündet [3]. Ein schwacher Funke, der durch die Entladung statischer Elektrizität von einem menschlichen Körper verursacht wird, kann ausreichen, um einen der unten in Abbildung 9 dargestellten Brennstoffe zu entzünden.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Die MZE des Wasserstoff-Luft-Gemischs variiert mit seiner Zusammensetzung und wird an den Entflammargrenzen unendlich, wie in Abbildung 10 dargestellt. Die MZE-Werte des Wasserstoff-Trockenluft-Gemischs sind als durchgezogene Linie dargestellt, und die MZE bei festen Spaltabständen von 0,5, 1, 2, 3 und 4 mm sind auf den entsprechenden gestrichelten Linien zu sehen.

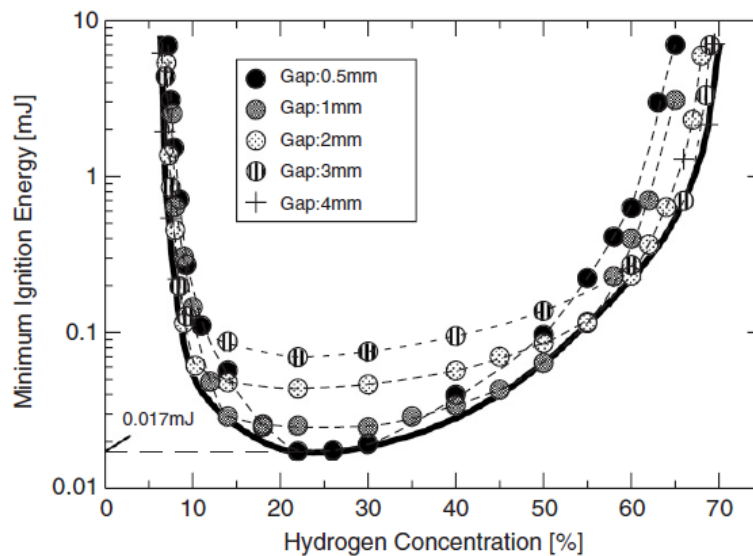


Abbildung 10. MIE in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration

Zur Entzündung eines Gemischs, das näher an seiner stöchiometrischen Zusammensetzung liegt, ist weniger Energie erforderlich. Im Brennbarkeitsbereich von Wasserstoff-Luft-Gemischen variiert die Zündenergie um fast drei Größenordnungen [3]. Die MZE für das zündfähigste Wasserstoff-Luft-Gemisch beträgt 0,017 mJ [14]. Die Zündenergie hängt neben der Gemischzusammensetzung auch von anderen Faktoren wie dem Anfangsdruck und der Temperatur ab. Da die meisten Zündquellen mehr als 10 mJ erzeugen, würden sich praktisch alle gängigen Brennstoffe im Gemisch mit Luft entzünden, wenn ihre Konzentration die untere Entflammargrenze (LFL) überschreitet. Zündquellen, die in der Lage sind, Schocks zu erzeugen, z. B. hochenergetische Funkenentladungen und hochexplosive Stoffe, können direkt eine Detonation auslösen, eine Art der Verbrennung, bei der eine exotherme Überschallfront durch ein Medium beschleunigt wird, die schließlich eine sich direkt vor ihr ausbreitende Schockfront antreibt [3].

Die Energie, die als statische Elektrizität auf einem Objekt gespeichert wird, variiert je nach Größe des Objekts und seiner Kapazität, der Spannung, mit der es aufgeladen wird, und der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums [31]. Zur Modellierung der Wirkung statischer Entladungen wird ein Mensch als Kondensator von 100 Picofarad dargestellt, der mit einer Spannung von 4 000 bis 35 000 Volt aufgeladen ist. Die Gesamtenergie liegt in der Größenordnung von Millijoules. Größere Objekte speichern mehr Energie. Diese Energie entlädt sich in der Regel in weniger als einer Mikrosekunde und reicht aus, um nicht nur nahezu stöchiometrische Gemische zu entzünden, sondern auch Gemische nahe der

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Entflammbarkeitsgrenze [3]. Isoliermaterialien wie Holz, Papier und einige Stoffe bilden in der Regel eine leitfähige Schicht, die statische Aufladung verhindern kann, indem sie in Umgebungen mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von über 50 % Wasser aus der Luft absorbieren [6].

Der *Flammpunkt* ist die niedrigste Temperatur, bei der der Brennstoff an seiner Oberfläche genügend Dämpfe erzeugt, um mit Luft ein brennbares Gemisch zu bilden [3]. Die Flammpunkttemperaturen für Wasserstoff und andere gängige Brennstoffe aus [3, 14] sind in [Tabelle 7](#) zusammengefasst.

Tabelle 7. Die Flammpunkte für Wasserstoff und andere gängige Brennstoffe

	Wasserstoff	Methan	Propan	Benzin	Diesel
Flammpunkt,°C	-253	-188	-96	-(11-45)	37-110

Der *maximale experimentelle sichere Spalt* von brennbaren Gasen und Dämpfen ist der niedrigste Wert des sicheren Spaltes, der gemäß IEC 60079-1-1 (2002) durch Variation der Gemischzusammensetzung gemessen wird. Der sichere Spalt ist die Breite (ermittelt mit einer Spaltlänge von 25 mm), bei der bei einer gegebenen Gemischzusammensetzung ein Flammenrückschlag gerade nicht auftritt [3].

Die *Flammentemperatur* für 19,6 Vol.-% Wasserstoff in Luft wurde mit 2.318 K gemessen [20]. Eine offensichtliche Gefahr, die sich aus dieser Eigenschaft ergibt, sind schwere Verbrennungen von Personen, die den Wasserstoffflammen direkt ausgesetzt sind. Die maximale Temperatur der Wasserstoffflamme beträgt 2.400 K [8].

4.10 Flammenstrahlung

Wasserstoff brennt mit sehr blassblauen Flammen und emittiert tagsüber weder sichtbares Licht (da die Sonneneinstrahlung die Sichtbarkeit der Wasserstoffflamme überlagern kann) noch Rauch (bei der Verbrennung an der Luft entsteht nur Wasser), es sei denn, es werden natriumhaltige oder staubförmige Partikel mitgerissen und mit dem brennbaren Gemisch verbrannt. Im Vergleich zur Verbrennung von Kohlenwasserstoffen strahlt die Wasserstoffflamme deutlich weniger Wärme ab. Daher ist diese Hitze für den Menschen erst bei direktem Kontakt mit der Flamme spürbar. Ein Wasserstoffbrand kann unentdeckt bleiben und sich trotz direkter Überwachung durch Personen in den Bereichen ausbreiten, in denen Wasserstoff auslaufen, verschüttet werden oder sich ansammeln und potenziell brennbare Gemische bilden kann. Daher sind die konvektiven und strahlenden Wärmeströme wichtige Parameter, die zum Schutz von Leben, Eigentum und Umwelt bewertet werden müssen.

Die Wärmestrahlung hängt vom Wasserdampfgehalt der Atmosphäre ab. Die atmosphärische Feuchtigkeit absorbiert die von einem Feuer abgestrahlte Wärmeenergie und kann deren Werte verringern. Dieser Effekt ist bei Wasserstoffbränden von Bedeutung. Die *Intensität der*

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Strahlung einer Wasserstoffflamme (I) in einem bestimmten Abstand (r) hängt stark von der Menge des in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampfs (w) ab und wird wie folgt ausgedrückt

$$I = I_0 \cdot e^{-0.0046wr} \quad (3)$$

wobei I_0 die anfängliche Intensität (Energie/Zeit (Fläche)), w der Wasserdampfgehalt (Gewichtsprozent) und r die Entfernung (Meter) ist [8].

Die Veränderung des Abstands zu einem Wasserstoffbrand bei einer Wärmestrahlungsintensität von 2 cal/cm^2 und einer Expositionsdauer von 10 s ist in **Abbildung 11** dargestellt [21]. Die Intensität von 2 cal/cm^2 entspricht in etwa dem Strahlungsfluss, der erforderlich ist, um Fleischverbrennungen zu erzeugen und bestimmte brennbare Materialien bei kurzen Expositionszeiten zu entzünden. $2 \text{ cal/cm}^2 = 8,4 \text{ J/cm}^2 (0,051 \text{ Btu/in}^2)$ [8].

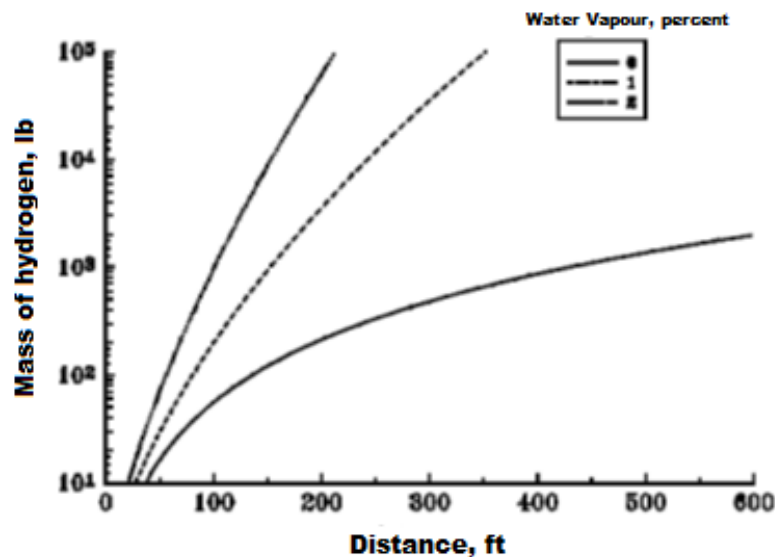


Abbildung 11. Die Auswirkung des Feuchtigkeitsgehalts auf die Brenndistanz verschiedener Wasserstoffmassen [21]

Wasserstoffflammen sind im Tageslicht fast unsichtbar und strahlen hauptsächlich im infraroten und ultravioletten Bereich. Die Hauptbereiche der Flamme sind in **Abbildung 12** dargestellt. Jede Sichtbarkeit einer Wasserstoffflamme wird durch Verunreinigungen wie Feuchtigkeit oder Partikel in der Luft verursacht. Wasserstoffbrände sind jedoch im Dunkeln gut sichtbar, und große Wasserstoffbrände sind bei Tageslicht an den "Wärmewellen" und der auf der Haut spürbaren Wärmestrahlung zu erkennen [22]. Die von der Flamme an die Umgebung abgestrahlte Wärmeenergie liegt zwischen 17 und 25 % [8].

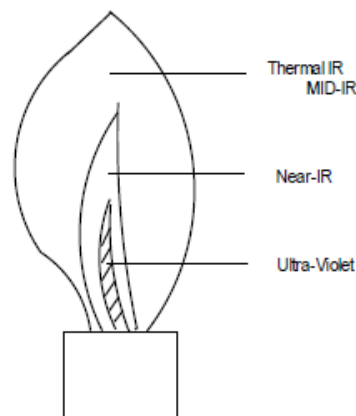


Abbildung 12. Die Bereiche der Flamme [8]

(Hinweis: Ein größerer Teil der Flamme strahlt im thermischen Infrarot als im Ultraviolett. Dies bedeutet, dass ein Feuer mit einer Wärmebildkamera größer aussieht als mit einer Nahinfrarotkamera.)

Die *laminare Verbrennungsgeschwindigkeit* (S_u) ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Flamme im Verhältnis zur Geschwindigkeit des vor ihr befindlichen unverbrannten Gases und kann unter den angegebenen Bedingungen der Zusammensetzung, Temperatur und (sowohl der kugelförmigen Flammenkrümmung als auch der Dehnung) eines stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemischs als experimentelle Ausbreitungsgeschwindigkeit S_v einerkugelförmigen Flamme, z. B. beobachtet durch Schlierenfotografie⁴, geteilt durch den Ausdehnungskoeffizienten der Verbrennungsprodukte E berechnet werden:

$$S_u = S_v / E_i \quad (4)$$

Der *Expansionskoeffizient* (E_i) ist das Verhältnis der Dichte des unverbrannten Gemischs zur Dichte der Verbrennungsprodukte bei gleichem Druck. E_i ist gleich 7,2 für das stöchiometrische Wasserstoff-Luft-Gemisch [3]. Die laminare Brenngeschwindigkeit eines stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemischs beträgt 1,91 m/s. Dieser Wert ist um eine Größenordnung höher als die Werte der meisten Kohlenwasserstoffe (Geschwindigkeiten im Bereich von 0,30-0,45 m/s). Die Verbrennungsgeschwindigkeit eines stöchiometrischen Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischs liegt am NTP bei über 10 m/s. Sie ist mehr als fünfmal höher als die Brenngeschwindigkeit eines stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemischs [3].

⁴ Die Schlierenfotografie ist eine Methode zur Erfassung der Strömung von Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte (siehe z.B. Wikipedia)

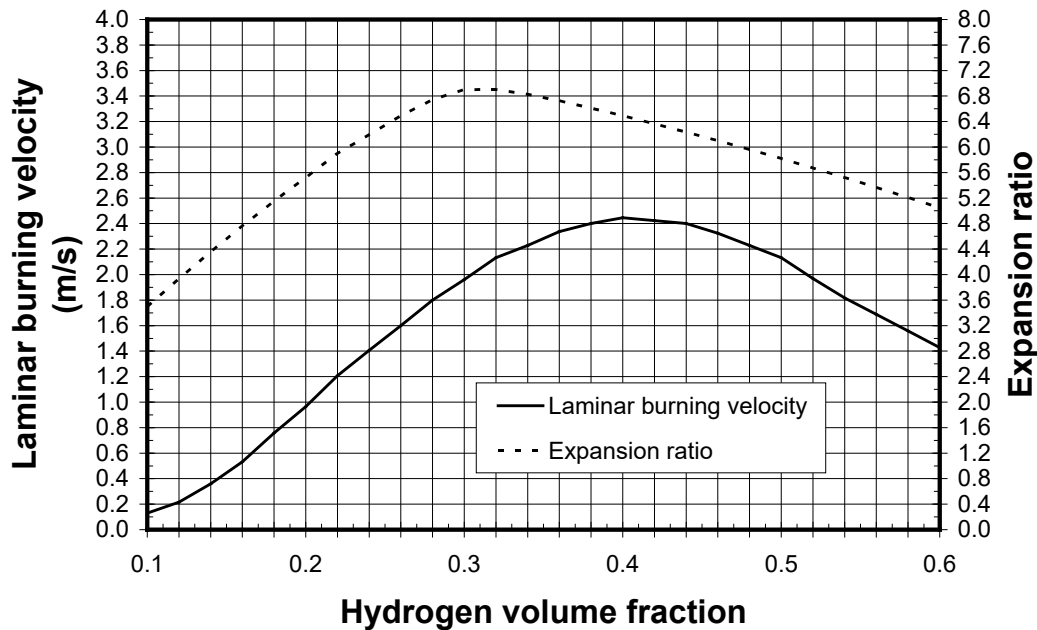


Abbildung 13. Laminare Verbrennungsgeschwindigkeit und Ausdehnungskoeffizient der Verbrennungsprodukte E_i in Abhängigkeit vom Wasserstoffmoleanteil in der Luft [3]

Die Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit und des Ausdehnungskoeffizienten von der Wasserstoffkonzentration in der Luft für den gesamten Entflammbarkeitsbereich ist in [Abbildung 13](#) dargestellt. Der maximale Ausdehnungskoeffizient E_i wurde für das stöchiometrische Gemisch (29,5 Vol.-%) erreicht. Die maximale Brenngeschwindigkeit S_u für das Wasserstoff-Luft-Gemisch wird nicht beim stöchiometrischen Gemisch erreicht, sondern bei einem fetten Gemisch mit einer Wasserstoffkonzentration von 40,1 Vol.-%, wenn sie 2,44 m/s beträgt [3]. Dieser Effekt der Verschiebung zu einem höheren Wert der laminaren Brenngeschwindigkeit ist auf die hohe molekulare Diffusivität von Wasserstoff in Luft zurückzuführen. Die maximal mögliche Flammenausbreitungsgeschwindigkeit, d. h. die Geschwindigkeit der Deflagrationsfront relativ zu einem festen Beobachter, ist durch die Schallgeschwindigkeit in den Verbrennungsprodukten gegeben, die für ein stöchiometrisches Wasserstoff-Luft-Gemisch 975 m/s beträgt [4]. Diese hohen Werte weisen auf das hohe Explosionspotenzial von Wasserstoff und die Schwierigkeit hin, Wasserstoffflammen und -explosionen einzudämmen oder zu stoppen [8].

4.11 Grenzen der Detonationsfähigkeit

Die Detonation ist das schlimmste Szenario für einen Unfall, an dem Wasserstoff beteiligt ist. Wasserstoff hat im Vergleich zu anderen Brennstoffen einen größeren Detonationsbereich ([Abbildung 14](#)). Das Diagramm zeigt die oberen und unteren Detonationsgrenzen für vier Brennstoffe [6].

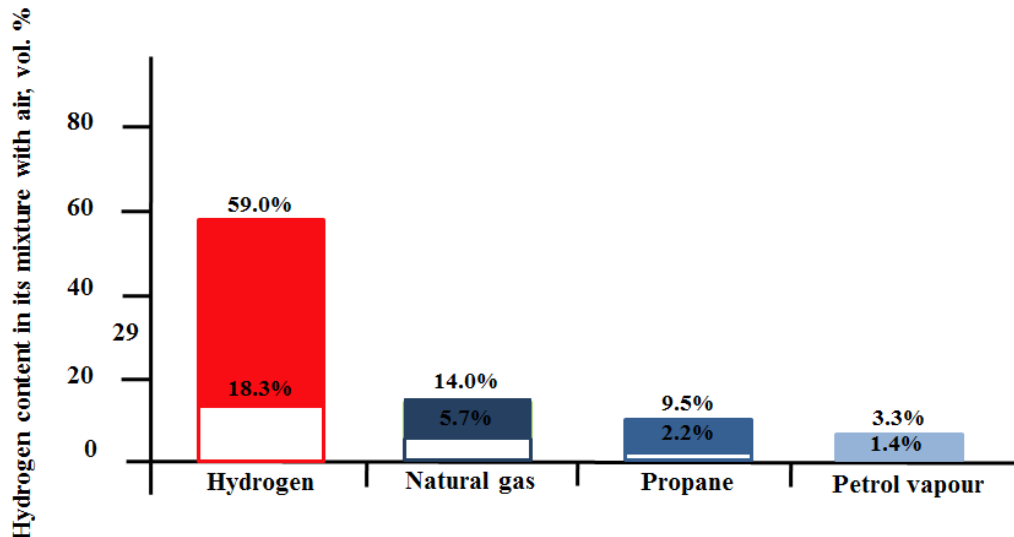


Abbildung 14. Detonationsbereich gemäß den in [6] veröffentlichten Daten für Wasserstoff und andere gängige Kraftstoffe

Der im technischen Bericht [6] genannte Bereich der Detonationsfähigkeit liegt zwischen 18 und 59 Vol. Dieser Bereich ist schmäler als der Entflammbarkeitsbereich von 4-75 Vol.-% und liegt auch innerhalb dieses Bereichs. Für Wasserstoff-Luft-Gemische in einer Röhre von 43 cm Durchmesser wird ein Detonationsbereich von 13-70 Vol.-% angegeben [23]. Eine untere Detonationsgrenze von 12,5 Vol.-% wurde in der russischen Detonationsgroßversuchsanlage RUT [3] beobachtet. Der weiteste Detonationsbereich von Wasserstoff in Luft 11-59 Vol.-% wird von Alcock et al. empfohlen [13].

Die Detonationsgrenzen sind keine grundlegenden Eigenschaften des Gemischs, da sie stark von der Größe des Versuchsaufbaus abhängen, in dem sie gemessen werden. Ausführlicher werden die Detonationsparameter in einem eigenen Vortrag behandelt. Die LFL ist ein kritischer Parameter für Einsatzkräfte. Die Überwachungsgeräte für brennbare Gase lösen aus, wenn die Wasserstoffkonzentration 25 % der LFL (d. h. 1 Vol.-%) erreicht, und das ist alles, worauf die Feuerwehrleute achten sollten [7]. Die Einsatzkräfte sollten wissen, dass Wasserstoff in Luft zwischen 4 und 75 Vol.-% brennbar ist und dass es zu einer Explosion kommen kann, wenn er sich in einem geschlossenen Raum ansammelt [7]. Die Ersthelfer gehen davon aus, dass es im gesamten Entflammbarkeitsbereich zu Explosionen kommen kann, und handeln daher konservativ und auf sichere Weise.

4.12 Abschreckung von Wasserstoffflammen

Wasserstoffflammen sind schwer zu löschen. So kann beispielsweise die Verbrennung von Wasserstoff-Luft-Gemischen durch starke Wasserspritzer verschlimmert werden, da sie zu Turbulenzen führen und das Gemisch um die Tröpfchen herum brennen kann. Eine Flamme wird gelöscht, wenn die Wärmeverluste der Flamme mit der durch die Verbrennung erzeugten Wärme vergleichbar sind, so dass die chemischen Reaktionen nicht aufrechterhalten werden

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

können. Die veröffentlichten Daten sind recht verstreut, und die verwendete Terminologie kann das Problem weiter verkomplizieren.

Die *Löschdistanz* ist der maximale Abstand zwischen zwei parallelen Platten, der eine Flamme, die zwischen ihnen hindurchgeht, zum Erlöschen bringt [3]. Wasserstoff hat im Vergleich zu anderen brennbaren Gasen den geringsten Löschaufwand. Manchmal wird die Löschstrecke als der minimale Rohrdurchmesser angegeben, durch den eine vorgemischte Flamme hindurchgehen kann [3]. Die *Löschstrecke* ist die Funkenstrecke zwischen zwei flachen, parallelen Plattenelektroden, bei der die Zündung von brennbaren Brennstoff-Luft-Gemischen unterdrückt wird. Die Löschstrecke ist eine Durchgangsabmessung, die erforderlich ist, um die Ausbreitung einer offenen Flamme durch ein brennbares Brennstoff-Luft-Gemisch, das den Durchgang füllt, zu verhindern [3]. Der Löschwinkel nimmt mit steigendem Druck und steigender Temperatur ab. Sie hängt auch von der Gemischzusammensetzung ab. Aus diesem Grund sind die veröffentlichten Daten uneinheitlich. Schneller brennende Gase haben im Allgemeinen kleinere Löschabstände. So hat ein Wasserstoff-Luft-Gemisch mit höherer Verbrennungsgeschwindigkeit eine kürzere Löschstrecke, so dass die Flammensperre kleinere Öffnungen haben sollte [3]. Der Löschspalt ist eine Funktion der Zündenergie. Eine geringe Zündenergie von 0,001 mJ entspricht einem kleineren Spalt von 0,01 cm, während eine hohe Zündenergie von 10 mJ einen größeren Spalt von 1 cm erfordert [24].

Wasserstoff hat mit 0,08 mm den engsten maximalen experimentellen Sicherheitsspalt (maximum experimental safe gap, MESG) [4], der die Ausbreitung einer vorgemischten Flamme aus einer aus zwei Halbkugeln bestehenden Hülle durch den Spalt zwischen den Flanschen dieser Halbkugeln verhindert. Aufgrund des unterschiedlichen Versuchsaufbaus (hohe Deflagrationsdrücke zwischen den Halbkugeln bei der MESG-Prüfung) ist die MESG immer kürzer als der Löschspalt. Der niedrigste gemeldete Abschreckungsabstand für Wasserstoff beträgt 0,076 mm [25].

Manchmal wird die Löschstrecke als der minimale Rohrdurchmesser angegeben, durch den eine vorgemischte Flamme hindurchgehen kann. Der Löschabstand für Wasserstoff, Methan und Propan beträgt 0,51 mm, 2,3 mm bzw. 1,78 mm [26]. Im technischen Bericht von ISO/TR 15916 wird der Löschabstand in Luft (NTP) für Wasserstoff mit 0,64 mm angegeben [6]. Es gibt einen weiteren Grenzwert für das "Löschen" von Wasserstoffflammen. Dabei handelt es sich um eine Abblasgrenze, die dem erreichten Durchsatz entspricht, bei dem die Flamme aus der Düse abbläst [3].

4.13 Mikroflammen

Mikroflammen haben einen Massendurchsatz in der Größenordnung von 10^{-9} kg/s (1μ g/s). Sie stehen in Zusammenhang mit geringen Strömungsgeschwindigkeiten von laminaren Unterschallströmungen aus Rissen [3]. Das besorgniserregende Szenario ist ein kleines Leck in einem Wasserstoffsystem, das sich entzündet und über einen langen Zeitraum unentdeckt brennen könnte. Dies kann möglicherweise dazu führen, dass die umgebenden Materialien

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

beschädigt werden, das Sicherheitssystem beschädigt wird, eine Zündquelle entsteht oder Wasserstoff in der Nähe freigesetzt wird [27]. Der technische Informationsbericht SAE J2579 (2009) besagt, dass ein örtlich begrenztes Wasserstoffleck aus einer typischen Klemmringverschraubung keine Flamme aufrechterhalten kann, wenn der Massendurchsatz unter $28 \mu\text{g/s}$ liegt [28]. Die niedrigste Leckage, die eine Flamme aus einer Miniaturbrennerkonfiguration aufrechterhalten kann, beträgt $5 \mu\text{g/s}$ [31].

Die Bilder von Wasserstoffdiffusions-Mikroflammen nahe ihrer Löschgrenze sind in **Abbildung 15** dargestellt (linkes Bild - in Luft und rechtes Bild - in Sauerstoff) [29]. Der Wasserstoffstrom war nach unten gerichtet. Um einen Eindruck von der tatsächlichen Flammengröße zu vermitteln, ist das Wort "WE" von einem US-Dime im gleichen Maßstab wie die Flammen dargestellt. Bei dem Brenner handelte es sich um ein Injektionsrohr aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von $0,15 \text{ mm}$ und einem Außendurchmesser von $0,30 \text{ mm}$. Die Flammen und ein eventuelles Glühen der Brennerspitze waren selbst in einem abgedunkelten Labor nicht sichtbar und wurden daher mit einem Thermoelement erfasst. Die Belichtungszeit der Kamera, mit der die Aufnahmen gemacht wurden, betrug 30 s . Der Auftrieb erwies sich für Wasserstoff-Mikroflammen als unbedeutend [30].



Abbildung 15. Bilder von Wasserstoffdiffusions-Mikroflammen nahe ihrer Löschgrenze

In der Nähe ihrer Löschgrenze hatten diese Flammen Wasserstoffflussraten von $3,9 \mu\text{g/s}$ in Luft und $2,1 \mu\text{g/s}$ in Sauerstoff [29]. Unter der Annahme einer vollständigen Verbrennung und basierend auf dem unteren Heizwert von Wasserstoff von $119,9 \text{ kJ/g}$ betragen die zugehörigen Wärmefreisetzungsraten $0,46 \text{ W}$ (in Luft) und $0,25 \text{ W}$ (in Sauerstoff). Dies sind die schwächsten selbsterhaltenden, stetigen Flammen, die je beobachtet wurden. Wasserstofflecks unterstützen die Verbrennung bei viel geringeren Strömungsgeschwindigkeiten als Lecks bei anderen gasförmigen Brennstoffen [3].

4.14 Grenzwerte für Abschrecken und Abblasen

Im Allgemeinen gibt es einen begrenzten Bereich von Durchflussmengen, bei dem sich eine Flamme an einem Brenner bilden kann [31]. Unterhalb dieses Bereichs gilt der Durchfluss als unterhalb einer *Löschgrenze*. Abschreckung tritt auf, wenn der Wärmeverlust zu hoch ist, um die Verbrennung aufrechtzuerhalten. Eine *Abblasgrenze hingegen* bezieht sich auf den Zeitpunkt, an dem der Durchfluss den Wert erreicht hat, bei dem die Flamme den Brenner abbläst. Abschreck- und Abblasgrenze begrenzen die Leckdurchflussmengen, die die Verbrennung unterstützen können [3].

Die Lösch- und Abblasgrenzen verschiedener Gase, einschließlich Propan, Methan und Wasserstoff, an Rohrbrennern wurden von Kalghatgi [32], Matta et al. [33], Butler et al. [27], Cheng et al. [34] gemessen (die Messergebnisse sind in [Abbildung 16](#) dargestellt). Eine Flamme kann nicht existieren, wenn ihre vorhergesagte Länge kleiner ist als der gemessene Abstand (d. h. der Abstand zwischen der festen Oberfläche und der Position der Flammenspitzen-temperatur bei einem festen Wert) [33]. Der Abstand kann näherungsweise als die Hälfte der Löschdistanz einer stöchiometrischen vorgemischten Flamme angesehen werden. In den oben genannten Experimenten wurde diese Methode zur Ermittlung des Löschdurchsatzes verifiziert, indem eine Flamme über einem hypodermischen Edelstahlrohr erzeugt und der Brennstoffdurchsatz bis zum Erlöschen verringert wurde. Diese Untersuchungen zeigten, dass die Abblasgrenzen für Wasserstoff höher sind als die für Methan und Propan. Bei einer bestimmten Leckgröße gibt es einen Bereich von Massendurchsätzen, in dem Wasserstoff eine stabile Flamme aufrechterhalten kann, während Methan und Propan abgeblasen würden [3]. Wie aus [Abbildung 16](#) hervorgeht, nehmen die Abbrandgrenzen mit zunehmendem Rohrrinnendurchmesser zu, und die Löschdurchsätze sind praktisch unabhängig vom Durchmesser. Die Verbrennungsgrenzen sind für Wasserstoff viel breiter als für Methan und Propan. Die Abschreck- und Abblasgrenzen für Methan und Propan sind sehr ähnlich.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

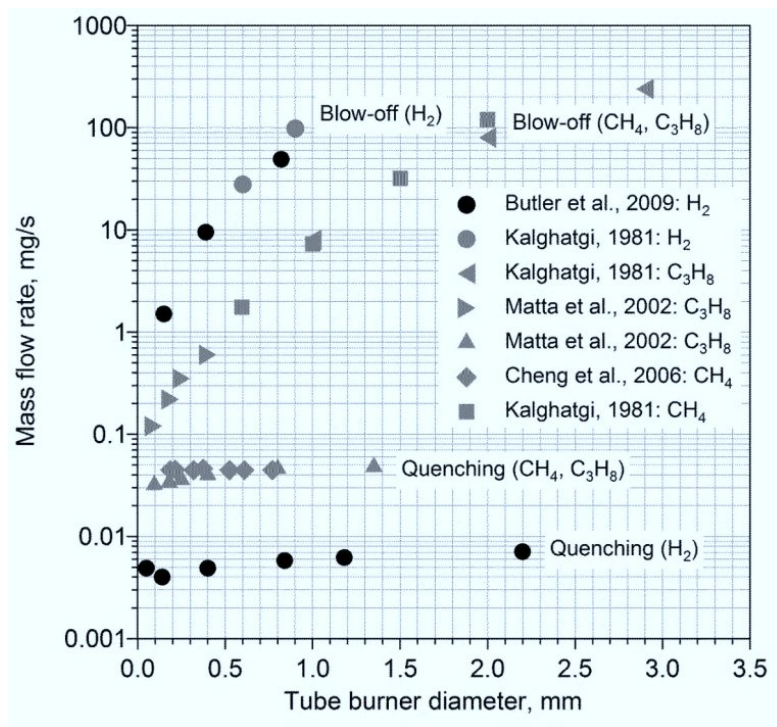


Abbildung 16. Die Lösch- und Abblasgrenzen bei Rohrbrennern für Wasserstoff, Methan und Propan

Butler et al. [27] betrachteten drei verschiedene Arten von Rundbrennern: Lochbrenner, Lochbrenner mit gebogener Wand und Rohrbrenner, wie in [Abbildung 17](#) dargestellt.

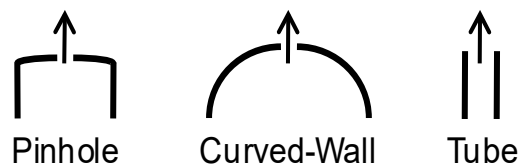


Abbildung 17. Schema der für die Messung der Abschreckgrenzen verwendeten Rundbrenner (die Pfeile zeigen die Richtung des Wasserstoffstroms an)

Die Durchmesser der Nadellöcher reichten von 0,008 bis 3,18 mm. Bei den *Lochblendenbrennern* handelte es sich um Edelstahldüsen, die für die Erzeugung von Feststoffspritzern hergestellt werden. Die Oberseite jedes Brenners (mit Ausnahme der beiden kleinsten) ist eine leicht gekrümmte Fläche mit einem Loch, das durch ihre Achse verläuft; die beiden kleinsten Brenner hatten Löcher in ebenen, nicht gekrümmten Flächen. Die Brenner mit *gekrümmten Wänden* bestanden aus Edelstahlrohren mit zwei Außendurchmessern, nämlich 1,59 mm (Löcher 0,41-1,02 mm) und 6,35 mm (Löcher 0,41-3,12 mm), in die ein radiales Loch gebohrt wurde. Die *Röhrenbrenner* wurden aus Injektionsröhrchen aus rostfreiem Stahl hergestellt, deren Innendurchmesser zwischen 0,051 und 2,21 mm lag. Diese Brenner ähneln Mikroinjektoren, die in zukünftigen kleinen mikroelektromechanischen Stromgeneratoren verwendet werden könnten [35].

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Die kleinen Durchflussmengen erforderten spezielle Durchflussmessverfahren [31]. Für die Versuche mit Rundbrennern wurde ein Glas-Seifenblasenzähler vor den Brennern installiert. Zur Messung des Löschdurchflusses wurde zunächst eine kleine Flamme erzeugt, der Durchfluss bis zum Erlöschen der Flamme verringert und dann eine Seifenblase zur Durchflussmessung in das Messgerät eingeführt. Bei Tests, die bei verschiedenen Brennertemperaturen von Raumtemperatur bis zu etwa 200°C durchgeführt wurden, stellte sich heraus, dass der Löschdurchsatz weitgehend unabhängig von der Brennertemperatur ist, sofern eine Kondensation vermieden wird [27]. Es wurden auch Tests mit unterschiedlicher Umgebungsfeuchtigkeit durchgeführt, und es wurde festgestellt, dass die Löschgrenzen im Allgemeinen unabhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit im Bereich von 46-90 % sind [27, 31].

Die Wasserstoffdurchflussmenge an der Abblasgrenze wurde mit einem Seifenblasenmessgerät gemessen [27]. Nach Erreichen einer stabilen Flamme wurde die Durchflussmenge erhöht, bis die Flamme zunächst anstieg und dann erlosch. Bei den Abblasversuchen wurden die Flammen visuell erfasst. Bei den Abblasversuchen für die größeren Brenner war ein Gehörschutz erforderlich [3].

Abbildung 18 zeigt die Wasserstofflöschgrenzen für drei Brennertypen [27]. Die einfache Theorie sagt voraus, dass der Löschdurchsatz bei 0,008 mg/s unabhängig vom Brennerdurchmesser ist. Abbildung 18 zeigt, dass die von Butler et al. [27] durchgeführte Analyse den durchschnittlichen Löschdurchsatz für Wasserstoff annähernd vorhersagt, insbesondere bei Brennerdurchmessern von mehr als 1,5 mm. Offensichtlich gibt es bei kleineren Brennern andere Mechanismen, die sich auf die Löschgrenzen auswirken und die in dem einfachen Modell [27] nicht berücksichtigt werden.

Der Wärmeverlust trägt zu den Unterschieden bei den Abschreckgrenzen der verschiedenen Rundlochbrenner bei. Bei Brennern mit kleinen Durchmessern, wie z. B. Nadellochbrennern, sind die Abschreckungsdurchsätze am höchsten, während die Rohrbrenner die niedrigsten Werte aufweisen. Die 6,35-mm-Brenner mit gekrümmten Wänden verhalten sich ähnlich wie Nadellochbrenner, während die 1,59-mm-Brenner mit gekrümmten Wänden sich eher wie Rohrbrenner verhalten, und daher haben die 6,35-mm-Brenner mit gekrümmten Wänden höhere durchschnittliche Abschreckungsdurchflussraten als die 1,59-mm-Brenner mit gekrümmten Wänden [3].

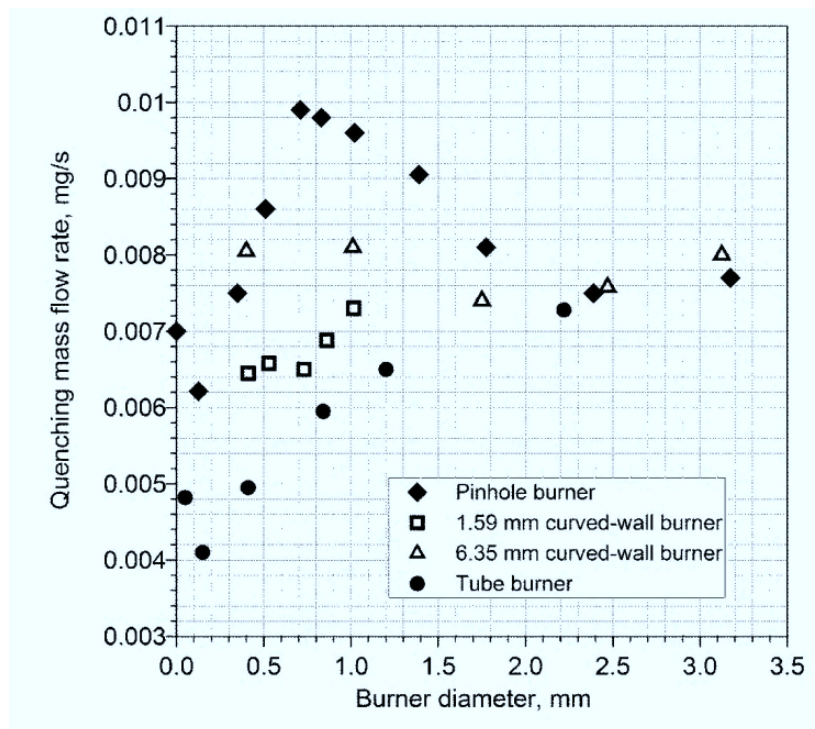


Abbildung 18. Abschreckgrenzen in Abhängigkeit von Brennerinnendurchmesser und Rundbrennertyp

Butler et al. [27] untersuchten die Auswirkungen der Brennerausrichtung (vertikal, horizontal, invertiert) auf die Abschreckgrenzen. Die Ergebnisse zeigten, dass der Löschdurchsatz für Loch- und Rohrbrenner nahezu unabhängig von der Ausrichtung ist. Am schwächsten war die invertierte Flamme mit einer Wasserstoffflussrate von $3,9 \mu\text{g/s}$. Da es keinen anderen Mechanismus als Strahlungswärmeverluste gibt und dieser Wert für Wasserstoffflammen niedrig ist, handelt es sich um die schwächste jemals beobachtete Flamme [27]. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, dass der Brenner bei nicht vertikalen Versuchen wärmer ist. Wenn der Brenner keinen Einfluss auf die Temperatur hat und die Löschgrenze unabhängig von der Ausrichtung ist, dann muss auch das Strömungsfeld bei unterschiedlicher Ausrichtung konstant sein [3].

Das Abschrecken hängt auch vom Druck ab (Abbildung 19). Jede Linie in Abbildung 19 beginnt beim minimalen stromaufwärts gelegenen Druck für den gedrosselten Durchfluss und endet beim maximalen Druck, der in BZ-Fahrzeugen erwartet wird. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass Wasserstoff bei einem bestimmten Speicherdruck bei kleineren Lochdurchmessern als bei Methan oder Propan anfällig für Leckflammen ist. Darüber hinaus wird bei einem Speicherdruck von 69 MPa ein Lochdurchmesser von nur $0,4 \mu\text{m}$ vorhergesagt, um eine Flamme zu unterstützen.

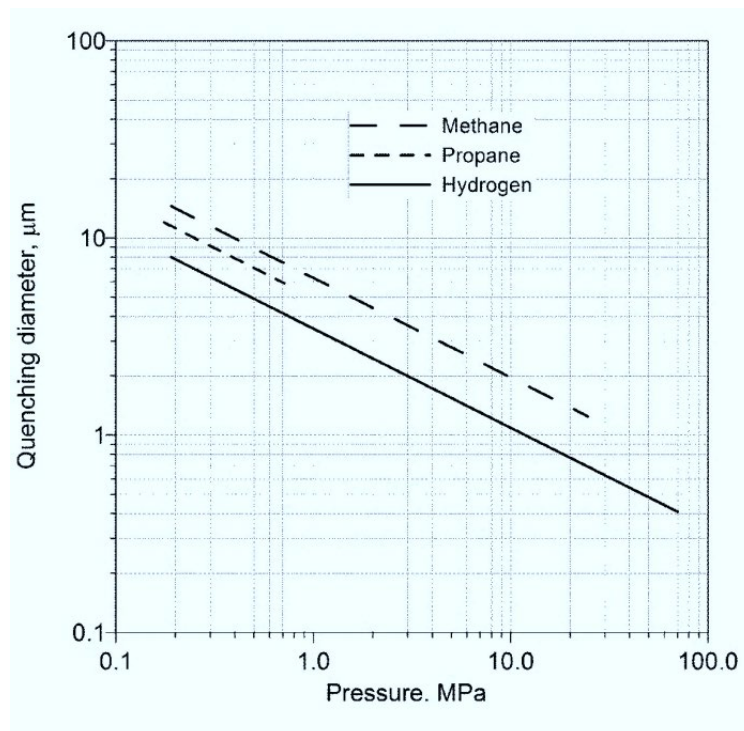


Abbildung 19. Abschreckdurchmesser als Funktion des absoluten Drucks vor dem Ventil bei isentroper, gedrosselter Strömung [27].

4.15 Undichte Armaturen

Die Klemmringverschraubungen werden häufig für unter hohem Druck gelagerte Gase verwendet [31]. Diese Verschraubungen sind eine zuverlässige Methode, die es ermöglicht, sie mit Leichtigkeit zu zerlegen und anzubringen. Ein Vorteil von Klemmringverschraubungen gegenüber Rohrgewindeanschlüssen ist das Fehlen von Teflonband, das zur Vermeidung von Leckagen erforderlich ist. Jedes Mal, wenn ein Rohrgewindefitting demontiert wird, muss es gereinigt und neu umwickelt werden, bevor es wiederverwendet werden kann.

Abbildung 20 (linkes Diagramm) zeigt die gemessenen Zünddurchsätze für Wasserstoff, Methan und Propan für eine undichte Armatur in vertikaler Ausrichtung [27]. Die für eine anhaltende Zündung erforderliche Mindestdurchflussmenge ist in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Für jeden Brennstoff sind die Messungen bei höheren Drücken mit einer Zunahme des Drehmoments an der Armatur verbunden. Die obere Druckgrenze für Propan ist niedriger als die der anderen Gase, da der Dampfdruck von Propan bei 21 °C 0,76 MPa beträgt. Butler et al. [27] wandelten die gemessenen Zündmassenströme aus Abbildung 20 (links) unter Verwendung der gemessenen aktuellen Temperatur und des Drucks des Labors in volumetrische Durchflüsse um. Die sich daraus ergebenden Volumendurchsätze sind in Abbildung 20 (rechts) in Abhängigkeit vom Eingangsdruck aufgetragen. Innerhalb der experimentellen Unsicherheiten sind die minimalen Brennstoffmassen und -volumendurchsätze unabhängig vom Druck. Propan erfordert den geringsten Volumenstrom für die Zündung, während Methan den höchsten erfordert. Die Volumenströme für

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Wasserstoff, Methan und Propan betragen 0,337, 0,581 bzw. 0,187 mL/s. Obwohl Wasserstoff den geringsten Massendurchsatz hat, der für die Aufrechterhaltung der Mikroflamme von Armaturen erforderlich ist, hat Propan den geringsten Volumendurchsatz für die Aufrechterhaltung der Mikroflamme von Armaturen [3].

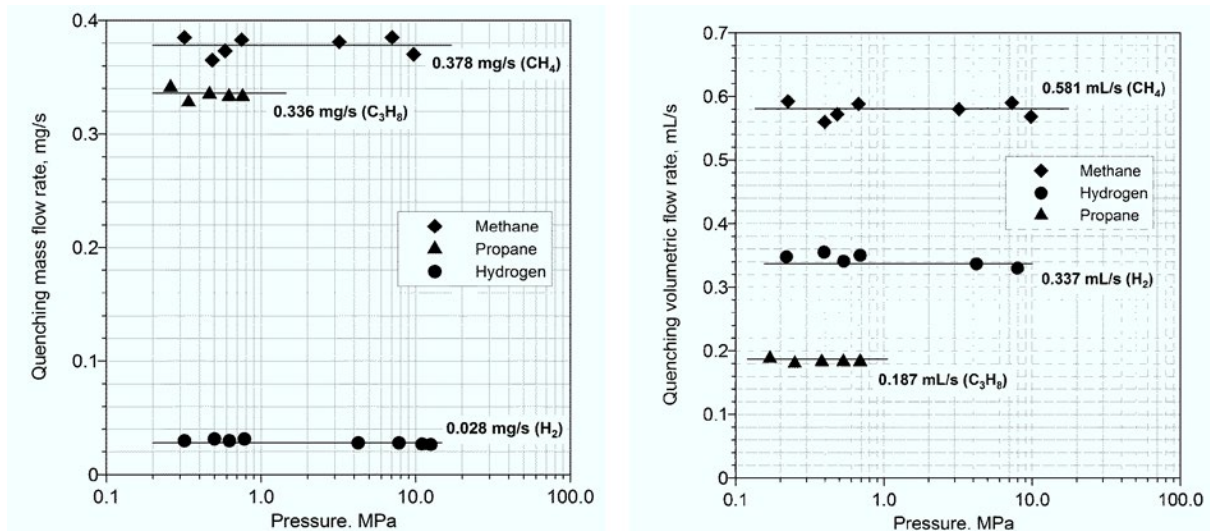


Abbildung 20. Grenzwert des Quench-Massendurchsatzes (links [27]) und Quench-Volumendurchsatz (rechts [31]) als Funktion des Vordrucks bei vertikaler Ausrichtung der Armaturen.

5. Vergleich von Wasserstoff mit anderen Kraftstoffen

Wasserstoff ist nicht mehr oder weniger gefährlich als jeder andere herkömmliche Kraftstoff. Wasserstoff ist ein ungewöhnlicher Brennstoff. Er hat eine Reihe einzigartiger Eigenschaften, die sich von denen anderer bekannter Brennstoffe unterscheiden. Aus den in dieser Vorlesung besprochenen Materialien geht hervor, dass Wasserstofflecks die Verbrennung bei viel geringeren Durchflussmengen unterstützen als Lecks bei anderen Brennstoffen [27]. Die Wasserstoffflamme ist die schwächste aller Brennstoffe, und die Abblasgrenzen für den Massendurchsatz sind höher als bei Methan und Propan. Wasserstoffflammen verursachen eine viel schnellere Korrosion als Methanflammen, wenn sie auf Proben aus Aluminium, Edelstahl und Siliziumkarbidfasern treffen [31]. Es wurde festgestellt, dass die volumetrische Durchflussrate von Wasserstoff durch denselben Leckpfad bei gleichem Versorgungsdruck deutlich höher ist als bei Methan und Propan [36]. Wasserstoff hat die niedrigsten Werte bei Molekularmasse, Dichte und Viskosität. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff ist deutlich höher als die der anderen Gase. Der Diffusionskoeffizient in Luft ist der höchste unter allen Gasen. Die unerwünschten Folgen von Wasserstofffreisetzungen im Freien oder in teilweise eingeschlossenen Räumen (ohne Ansammlung von Wasserstoff) werden durch seinen Auftrieb, seinen Sicherheitsvorteil, drastisch reduziert. Wasserstoff fließt aus dem Unfallort heraus und vermischt sich mit der Umgebungsluft bis zu einer sicheren Konzentration, d. h. unter dem LFL-Wert (4 Vol. % in Luft).

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Wasserstoff hat den höchsten Heizwert pro Masseneinheit und den niedrigsten pro Volumeneinheit. Um eine wettbewerbsfähige Reichweite zu erzielen, muss Wasserstoff als Gas unter Druck gespeichert oder verflüssigt werden. Dies hat offensichtliche Sicherheitsaspekte. Die Zusammenfassung der wichtigsten physikalischen Parameter ist in [Tabelle 8](#) dargestellt.

Die LFL von Wasserstoff ist im Vergleich zu den meisten Kohlenwasserstoffen hoch. Die nahezu stöchiometrische Konzentration von Wasserstoff in Luft (29,5 Vol.-%) ist viel höher als die von Kohlenwasserstoffen (in der Regel nur wenige Prozent). Bei der LFL ist der Zündenergiebedarf von Wasserstoff ähnlich hoch wie der von Methan, und schwache Zündquellen wie Funken von elektrischen Geräten, elektrostatische Funken oder Funken von aufprallenden Gegenständen erfordern in der Regel mehr Energie als zur Entzündung dieser brennbaren Gemische erforderlich ist [37].

Tabelle 8. Eigenschaften von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Brennstoffen [7]

	Hydrogen	Natural gas	Petrol
Colour	No	No	Yes
Toxicity	None	Some	High
Odour	Odourless	<u>Mercaptan</u>	Yes
Buoyancy relative to air	14 times lighter	2 times lighter	3.75 times heavier
Energy by weight	2.8 times more than petrol	~1.2 times more than petrol	43 MJ/kg
Energy by volume	4 times less than petrol	1.5 times less than petrol	120 MJ/Gallon

Ein Vergleich der wichtigsten Entflammbarkeits- und Explosionskennzahlen für Wasserstoff und andere Brennstoffe ist in [Tabelle 9](#) dargestellt.

Tabelle 9. Vergleich der Entflammbarkeits- und Explosionskennzahlen für Wasserstoff und andere Brennstoffe [6, 7]

	Hydrogen	Natural gas	<u>Petrol vapour</u>
Flammability in air (LFL – UFL), vol. %	4.1 - 75	5.3 - 15	0.8 - 8.1
<u>Detonability in air</u> (LDL – UDL), vol. %	18.3 - 59	5.7 - 14	1.4 - 3.3
Stoichiometric mixture in air, vol. %	29.59	9	2
Flame temperature (°C)	2130	1961	1977

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Diese laminare Brenngeschwindigkeit des stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemischs von etwa 2 m/s ist weit höher als die der meisten Kohlenwasserstoffe, deren Geschwindigkeiten im Bereich von 0,30-0,45 m/s liegen. Wasserstoff ist im Vergleich zu den meisten anderen brennbaren Gasen anfälliger für den Übergang von Verpuffung zu Detonation (deflagration to detonation transition, DDT) [3].

Im Vergleich zu anderen Brennstoffen ist Wasserstoff bei plötzlichen Freisetzungen in die Luft am anfälligsten für eine Selbstentzündung durch den so genannten Diffusionsmechanismus, bei dem sich durch einen Stoß erhitzte Hochtemperaturluft mit kaltem Wasserstoff an der Kontaktfläche zwischen diesen beiden Gasen vermischt und bei Erreichen kritischer Bedingungen chemische Reaktionen ausgelöst werden können. Plötzlich freigesetzter Wasserstoff in einer mit Luft gefüllten Rohrleitung, nachdem eine Sicherheitsberstscheibe gebrochen ist, kann sich bereits bei einem Druck von etwa 2 MPa spontan entzünden [37]. Andererseits liegt die Standard-Selbstentzündungstemperatur von Wasserstoff in Luft bei über 520 °C und damit höher als bei Kohlenwasserstoffen. Interessanterweise ist die Zündtemperatur des Heißluftstrahls für Wasserstoff im Vergleich zu allen Kohlenwasserstoffen niedriger und nimmt mit zunehmendem Strahldurchmesser weiter ab [37].

Die Leistung von Oktan (d. h. Kohlenwasserstoff) wird als Standard zur Messung der Klopfestigkeit in Verbrennungsmotoren verwendet und erhält eine relative Oktanzahl von 100. Kraftstoffe mit einer Oktanzahl von über 100 haben eine höhere Selbstentzündungssicherheit als Oktan selbst. Wasserstoff hat eine sehr hohe Forschungsoktanzahl und ist daher kloppfest (Verbrennung unter mageren Bedingungen), d. h. 130+ (magere Verbrennung) im Vergleich zu anderen Kraftstoffen: Methan (125), Propan (105), Benzin (87), Diesel (30). Die Oktanzahl hat keine Bedeutung für die Verwendung von Wasserstoff in Brennstoffzellen [1]. Die Löschdistanz (d. h. der minimale Rohrdurchmesser, durch den sich eine vorgemischte Flamme ausbreiten kann) für Wasserstoff, Methan und Propan beträgt 0,51 mm, 2,3 mm bzw. 1,78 mm [26]. Somit hat Wasserstoff die geringste Löschdistanz [3].

Wasserstoffbrände werden in der Regel erst gelöscht, wenn die Wasserstoffzufuhr unterbrochen wurde, da die Gefahr einer erneuten Entzündung und "Explosion" besteht. Creitz [38] veröffentlichte Ergebnisse zur Löschung von Diffusionsflammen an einem Brenner in einem Pyrex-Mantel für sechs verschiedene Brennstoffe. Der Unterschied in der Löschwirksamkeit eines auf beiden Seiten der Reaktionszone von Diffusionsflammen eingebrachten Inhibitors wurde als Funktion der Sauerstoffkonzentration in dem den Flammen zugeführten Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch gemessen. Ein Vergleich der Löscheigenschaften von Stickstoff (N₂), Methylbromid (CH₃Br) und Trifluormethylbromid (CF₃Br) für verschiedene in Luft brennende Brennstoffe ist in [Tabelle 10](#) dargestellt (in Volumenprozent).

Tabelle 10. Vergleich der Löscheigenschaften von Stickstoff, Methylbromid und Trifluormethylbromid [38]

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Kraftstoff	Prozentsatz des Inhibitors in der Luft oder im Kraftstoff beim Erlöschen						Effizienz im Verhältnis zu Stickstoff			
	Bei Zugabe zu Luft			Bei Zusatz zum Kraftstoff			Zur Luft hinzugefügt		Dem Kraftstoff zugesetzt	
	N ₂	CH ₃ Br	CF ₃ Br	N ₂	CH ₃ Br	CF ₃ Br	CH ₃ Br	CF ₃ Br	CH ₃ Br	CF ₃ Br
Wasserstoff	94.1	11.7	17.7	52.4	58.1	52.6	8.0	5.3	0.9	1.0
Methan	83.1	2.5	1.5	51.0	28.1	22.9	33.2	55.4	1.8	2.2
Ethan	85.6	4.0	3.0	57.3	36.6	35.1	21.4	28.5	1.6	1.6
Propan	83.7	3.1	2.7	58.3	34.0	37.6	27.0	31.0	1.7	1.6
Butan	83.7	2.8	2.4	56.8	40.0	37.9	29.9	34.9	1.4	1.5
Kohlenmonoxyd	90.0	7.2	0.8	42.8	19.9	-	12.5	112	2.2	-

Es wurde festgestellt, dass bei Zugabe des Inhibitors zum Brennstoff der zur Löschung erforderliche Volumenprozentsatz viel größer war als bei Zugabe zur Sauerstoffseite der Reaktionszone, mit der einzigen Ausnahme von CO-Flammen, die durch Trifluormethylbromid inhibiert wurden. Dieses Ergebnis von Creitz [38] lässt sich durch das Verschleppungsgesetz erklären, das besagt, dass der Massenstrom des in eine Gasfahne eingeschleppten Gases mit der Entfernung von der Brennstoffquelle und mit dem Impulsfluss der Fahne zunimmt. Aus der Brandsicherheitswissenschaft ist bekannt, dass die in der Flammenhöhe mitgerissene Luftmenge etwa zwei Größenordnungen größer ist als die Menge des freigesetzten Brennstoffs [3]. Oberhalb von Sauerstoffkonzentrationen in der Größenordnung von 25 Volumenprozent war Methylbromid völlig unwirksam, wenn es auf der Sauerstoffseite der Reaktionszone zugesetzt wurde, und oberhalb von etwa 32 % Sauerstoff war es unwirksam, wenn es dem Brennstoff zugesetzt wurde, da es bei dieser Sauerstoffkonzentration ohne zusätzlichen Brennstoff verbrennt.

Die Auslöschung einer Diffusionsflamme kann durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst werden, darunter die Geschwindigkeit, mit der der Brennstoff dem Brenner zugeführt wird, und die Geschwindigkeit der an der Flamme vorbeiströmenden Sekundärluft [38]. Der letztgenannte Effekt erwies sich als wichtig bei eher niedrigen oder sehr hohen Durchflussraten. Wenn die Brennstoffzufuhr bei einer gegebenen Brennergröße zu gering war, brannte die Flamme nicht, und umgekehrt kam es bei einer zu hohen Zufuhrgeschwindigkeit zu einem Auftrieb, und die Flamme neigte dazu, abzuschweben und zu verlöschen. Die letztgenannte Beobachtung von Creitz [38] könnte auf die abschirmende Wirkung des Pyrex-Mantels zurückzuführen sein, die den Eintrag von Oxidationsmitteln in die Flamme begrenzt. Diese besondere Versuchsbedingung schränkt die Aussagekraft solcher Versuche ein [3].

In dem von Creitz [38] durchgeführten Test sind die Bedingungen für das Erlöschen von Wasserstoff die schwierigsten unter den getesteten Brennstoffen und erfordern mehr Inhibitor. Methylbromid ist bei der Löschung von Wasserstoffdiffusionsflammen in Luft effizienter als

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

Trifluormethylbromid. Die Arbeit von Creitz [38] kann als vergleichende Studie der Löscheffizienz ausgewählter Inhibitoren für verschiedene Brennstoffe betrachtet werden und nicht als quantitative Empfehlung für Inhibitorkonzentrationen zum Löschen realer Flammen, insbesondere nicht vorgemischter turbulenter Flammen, die für Wasserstofftechnologien charakteristisch sind [3].

Referenzen

1. Rigas, F. und Amyotte, P. (2013). Hydrogen safety. Boca Raton: CRC Press. Taylor and Francis Group.
2. Rigas, F. und Amyotte, P. (2013). Mythen und Fakten über Wasserstoffgefahren. Chemical Engineering Transactions. Vol. 31.
3. Molkov, V. (2012). Grundlagen der Wasserstoffsicherheitstechnik, Teil I und Teil II. Verfügbar unter: www.bookboon.com, kostenloser Download E-Book.
4. BRHS, Zweijährlicher Bericht über die Sicherheit von Wasserstoff (2009). Das europäische Exzellenznetz "Sicherheit von Wasserstoff als Energieträger" (NoE HySafe). Verfügbar unter: www.hysafe.org [Zugriff am 06.11.20].
5. NASA (1997). Sicherheitsstandard für Wasserstoff und Wasserstoffsysteme. Richtlinien für die Konstruktion von Wasserstoffsystemen, die Materialauswahl, den Betrieb, die Lagerung und den Transport. Technischer Bericht NSS 1740.16, Office of safety and mission assurance, Washington. Verfügbar unter: <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> wurde am 25. Juli 2005 gelöscht [Zugriff am 06.11.20].
6. ISO/TR 15916 (2004). Grundlegende Überlegungen zur Sicherheit von Wasserstoffsystemen. Internationale Organisation für Normung. ISO Technisches Komitee 197 Wasserstofftechnologien. Internationale Organisation für Normung, Genf.
7. US DoE, US Department of Energy (2008). Wasserstoff-Sicherheitstraining für Ersthelfer. Verfügbar unter: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [Zugriff am 06.11.20].
8. AIAA-Norm G-095-2004 (2004). Leitfaden für die Sicherheit von Wasserstoff und Wasserstoffsystemen. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, VA, USA.
9. Health and Safety Executive (1975): The Flixborough disaster: report of the court of inquiry, HMSO, ISBN 0113610750, 1975.
10. Buncefield-Untersuchung (2010). Der Untersuchungsausschuss für schwere Unfälle in Buncefield. Verfügbar unter: <https://www.hse.gov.uk/comah/buncefield/policyproceduresreport.pdf> [Zugriff am 06.11.20].

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

11. Lind, CD (1975). Was sind die Ursachen für Explosionen in nicht abgeschlossenen Dampfwolken? *Schadenverhütung*, 9. S. 101-105.
12. McCarty, RD, Hord, J, und Roder, HM (1981). Selected Properties of Hydrogen. NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO, Februar 1981.
13. Alcock, JL, Shirvill, LC und Cracknell, RF (2001). Vergleich der vorhandenen Sicherheitsdaten zu Wasserstoff und vergleichbaren Kraftstoffen. Ergebnisbericht des europäischen FP5-Projekts EIHP2, Mai 2001. Verfügbar unter: http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_C omparativeFuels_S..pdf [Zugriff am 06.11.20].
14. Baratov, AN, Korolchenko, AY und Kravchuk, GN (Eds.) (1990). Brand- und Explosionsgefahren von Stoffen und Materialien. Moskau: Khimia. 496 S., ISBN 5-7245-0603-3 Teil 1, ISBN 5-7245-0408-1 Teil 2 (auf Russisch).
15. Yang, JC, Pitts, WM, Fernandez, M und Kuldeep, P (2011). Measurements of effective diffusion coefficients of helium and hydrogen through gypsum. Proceedings of the Fourth International Conference on Hydrogen Safety, paper ID 144, 12-14 September 2011, San Francisco, USA.
16. Walker, G. (1983). Kryokühler, Teil 1: Grundlagen. New York: Plenum Press.
17. Coward, HF und Jones, GW (1952). Limits of flammability of gases and vapors, Bulletin 503, Bureau of Mines, S. 155.
18. Schroeder, V. und Holtappels, K. (2005). Explosionsverhalten von Wasserstoff-Luft- und Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen bei erhöhtem Druck. 1stInternational Conference on Hydrogen Safety, Pisa, Italien.
19. Ono, R, Nifuku, M, Fujiwara, S, Horiguchi, S, Oda, T (2007). Mindestzündenergie eines Wasserstoff-Luft-Gemisches: Auswirkung von Feuchtigkeit und Funkendauer. *Journal of Electrostatics*, 65. pp. 87-93.
20. Zuettel, A, Borgschulte, A, Schlapbach, L, Eds. (2008). Wasserstoff als Energieträger der Zukunft, Wiley-VCH Verlag, Berlin, Deutschland, Kap. 4, S. 90-93.
21. Zabetakis, MG und Burgess, DS (1961). Forschung über die Gefahren im Zusammenhang mit der Herstellung und Handhabung von flüssigem Wasserstoff. Bureau of Mines Report of Investigation RI 5707, US Department of Interior.
22. Hord, J. (1978). Ist Wasserstoff ein sicherer Brennstoff? *Internationale Zeitschrift für Wasserstoffenergie*, 3, S. 157.
23. Tieszen, SR, Sherman, MP, Benedick, WB, Shepherd, JE, Knystautas, R und Lee, JHS (1986). Messungen der Detonationszellengröße in Wasserstoff-Luft-Dampf-Gemischen. *Progress in Astronautics Aeronautics*. Vol. 106, pp. 205-219.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

24. Van Dolah, RW, et al. (1963). Review of Fire and Explosion Hazards of Flight Vehicle Combustibles. BM-IC-8137, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.
25. Wionsky, SG (1972). Vorhersage von Klassifizierungen brennbarer Materialien. *Chemical Engineering*, 79 (26). S. 81-86.
26. Kanury, AM (1975). Einführung in die Verbrennungsphänomene: (für Feuer, Verbrennung, Verschmutzung und Energieanwendungen). New York; London: Gordon and Breach.
27. Butler, MS, Moran, CW, Sunderland, PB und Axelbaum, RL (2009). Grenzwerte für Wasserstofflecks, die stabile Flammen unterstützen können. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34. pp. 5174-5182.
28. SAE J2579 (2009). Technical information report for fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles, SAE International, Detroit, Michigan, USA, Januar 2009.
29. Lecoustre, VR, Sunderland, PB, Chao, BH und Axelbaum, RL (2010). Extrem schwache Wasserstoffflammen, *Combustion and Flame*. Vol. 157, pp. 2209-2210.
30. Cheng, TS, Chao, Y-C, Wu, C-Y, Li, Y-H, Nakamura, Y, Lee, K-Y et al. (2005). Experimentelle und numerische Untersuchung von mikroskaligen Wasserstoffdiffusionsflammen. *Proceedings of Combustion Institute*, 30, S. 2489-2497.
31. Sunderland, PB (2010). Hydrogen microflame hazards, Proceedings of the 8th International Short Course and Advanced Research Workshop in the series "Progress in Hydrogen Safety", Hydrogen and Fuel Cell Early Market Applications, 11 - 15 October 2010, University of Ulster, Belfast.
32. Kalghatgi, GT (1981). Ausblasstabilität von Gasstrahl-Diffusionsflammen. Part I: in stiller Luft. *Combustion Science and Technology*, 26(5), S. 233-239.
33. Matta, LM, Neumeier, Y, Lemon, B und Zinn, BT (2002). Eigenschaften von Diffusionsflammen im Mikrobereich. *Proceedings of the Combustion Institute*, Bd. 29, S. 933-938.
34. Cheng, TS, Chen, CP, Chen, CS, Li, YH, Wu, CY und Chao, YC (2006). Characteristics of microjet methane diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, 10, S. 861-881.
35. Lee, ID, Smith, OI und Karagozian, AR (2003) Wasserstoff- und Heliumleckraten aus mikromechanischen Öffnungen. *AIAA Journal*, Bd. 41, S. 457-463.
36. Swain, MR und Swain, MN (1992). Ein Vergleich von H-, CH₄ und C-H-Kraftstoffleckagen in Wohngebieten. *Internationale Zeitschrift für Wasserstoffenergie*. Vol. 17, pp. 807-815.

Lektion 2: Sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff

37. Dryer, FL, Chaos, M, Zhao, Z, Stein, JN, Alpert JY und Homer, CJ (2007). Spontane Entzündung von unter Druck freigesetztem Wasserstoff und Erdgas in Luft. *Wissenschaft und Technik der Verbrennung*. Vol. 179, pp. 663-694.
38. Creitz, EC (1961). Hemmung von Diffusionsflammen durch Methylbromid und Trifluormethylbromid auf der Brennstoff- und Sauerstoffseite der Reaktionszone. *Journal of Research for Applied Physics and Chemistry*. Bd. 65A, S. 389-396.